

Universidad Autónoma de Madrid
Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada

SIMULACIONES NUMÉRICAS EN
SISTEMAS DE BAJA
DIMENSIONALIDAD:
SUPERFICIES SEMICONDUCTORAS Y
NANOTUBOS DE CARBONO

Memoria de la tesis doctoral presentada por

Blanca Biel Ruiz

para optar al grado de Doctora en Ciencias Físicas

Madrid, septiembre de 2006

Universidad Autónoma de Madrid
Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada

SIMULACIONES NUMÉRICAS EN
SISTEMAS DE BAJA
DIMENSIONALIDAD: SUPERFICIES
SEMICONDUCTORAS Y NANOTUBOS
DE CARBONO

Memoria de la tesis doctoral presentada por

Blanca Biel Ruiz

para optar al grado de Doctora en Ciencias Físicas

Directores:

Francisco José García Vidal

Fernando Flores Sintas

Madrid, septiembre de 2006

Índice general

Introducción	v
1. Herramientas y técnica utilizada	1
1.1. El cálculo de la estructura electrónica: Fireball'96	2
1.1.1. Los métodos de dinámica molecular	2
1.1.2. La teoría del funcional de la densidad	4
1.1.3. Los modelos <i>tight-binding</i>	8
1.1.4. Los métodos <i>tight-binding</i> de primeros principios	10
1.1.5. El código de dinámica molecular Fireball'96	13
1.1.6. Conclusiones: Las ventajas del método Fireball	17
1.2. El estudio de las propiedades de transporte.	18
1.2.1. Introducción a los sistemas mesoscópicos	19
1.2.2. El cálculo de la corriente	20
1.2.3. El cálculo de la corriente en nuestro sistema: Los nanotubos de carbono	24
1.2.4. Conclusiones: El cálculo de la corriente en los nanotubos	36
2. Superficies semiconductoras: Metalización y reactividad	39
2.1. Intercaras metal-semiconductor: Barreras Schottky	40
2.1.1. Los primeros modelos para las intercaras metal/semiconductor	40
2.1.2. El modelo IDIS y el nivel de neutralidad de carga	43
2.1.3. El modelo UDM	45
2.1.4. Conclusiones	46
2.2. Procedimiento y preparación de la celda unidad	46
2.2.1. La preparación de la celda unidad	47
2.2.2. La geometría inicial: La superficie Se-GaAs(100)-2×1.	48
2.2.3. La metalización.	49

2.3.	Metalización con Ga y In: Superficies reactivas.	51
2.3.1.	Primera etapa: Depósito de un único átomo de metal . . .	51
2.3.2.	Análisis de la densidad de estados	60
2.3.3.	Segunda etapa: Depósito de un segundo átomo de metal .	64
2.3.4.	Análisis de la densidad de estados.	72
2.4.	Metalización con Sb.	74
2.4.1.	Primera etapa: Depósito de un único átomo de metal . . .	75
2.4.2.	Segunda etapa: Depósito de un segundo átomo de metal .	79
2.4.3.	Análisis de la densidad de estados.	82
2.5.	Comparación con el experimento	84
2.6.	Conclusiones	85
3.	Defectos en nanotubos de carbono	87
3.1.	Nanotubos de carbono	88
3.1.1.	Introducción	89
3.1.2.	Geometría y estructura electrónica	89
3.1.3.	El transporte en nanotubos ideales	95
3.2.	Defectos en nanotubos	95
3.2.1.	La importancia de los defectos	96
3.2.2.	El estudio de defectos aislados	97
3.2.3.	La perturbación generada por las monovacantes	100
3.2.4.	La perturbación generada por las divacantes	105
3.3.	Conclusiones	114
4.	Transporte electrónico en nanotubos de carbono. Localización	117
4.1.	Transporte en sistemas mesoscópicos	118
4.1.1.	Localización y regímenes de transporte	118
4.1.2.	Desorden en sistemas unidimensionales. Cálculo de promedios	121
4.1.3.	Localización en nanotubos	123
4.2.	El transporte en nanotubos con defectos: El nanotubo (10,10)	125
4.2.1.	El experimento	126
4.2.2.	La inclusión de los defectos en los nanotubos	128
4.2.3.	El transporte a temperatura cero	132
4.2.4.	Efectos de la temperatura	136
4.2.5.	La supresión de un canal	146
4.2.6.	La perturbación por las monovacantes	146
4.3.	La dependencia con el diámetro: Los nanotubos (5,5) y (7,7)	148
4.4.	Comparación con el experimento	149

4.5. Conclusiones	152
5. Conclusiones generales	153
5.1. La superficie Se-GaAs(100)-2×1: metalización y reactividad . . .	153
5.2. El transporte electrónico en nanotubos de carbono	154
Apéndices	
A. Funciones de Green: Definición y propiedades básicas	159
A.1. Las funciones de Green monoelectrónicas	159
A.1.1. Funciones de Green avanzada y retardada	160
A.1.2. La densidad de estados	160
A.2. Las funciones de Green de muchos cuerpos: El formalismo de segunda cuantización	161
B. Sistemas fuera del equilibrio: El formalismo Keldysh	163
B.1. Sistemas en equilibrio	164
B.2. Teoría de perturbaciones fuera del equilibrio	165
B.3. Las funciones de Green-Keldysh	167
B.4. Relaciones útiles	168
C. La expresión para la corriente: Derivación y aproximaciones	169
C.1. La corriente en la ecuación central	169
C.2. La fórmula de la corriente en función de las variables no perturbadas	171
C.3. Aproximaciones a la expresión de la corriente en ciertos límites .	173
C.3.1. El límite de temperatura cero	173
C.3.2. La aproximación para bajos voltajes	174
Índice de figuras	175
Índice de tablas	175
Bibliografía	175
Publicaciones	185

Introducción

La presente tesis doctoral aborda, como adelanta su título, el estudio de dos sistemas muy diferentes: las superficies semiconductoras y los nanotubos de carbono.

El estudio de los semiconductores, y en particular de la barrera Schottky que se forma al depositar sobre ellos un metal, se ha prolongado durante el pasado siglo XX, pero hoy en día sigue siendo un campo sumamente activo. Los nanotubos de carbono, descubiertos en 1991, han sido objeto de análisis desde su descubrimiento gracias a sus fascinantes propiedades y a la simplicidad de su estructura. Ambos sistemas representan dos tendencias de la física del estado sólido en la actualidad: por un lado, la aparición de nuevos materiales ha abierto nuevos –y en muchos casos– inesperados campos de investigación, y ha dado lugar a numerosas publicaciones, particularmente en el caso de los nanotubos, uno de los más activos de los últimos tiempos (no hay más que ver las portadas de las revistas con mayor índice de impacto para comprobar que muchas de ellas han sido dedicadas a este sistema en las últimas décadas). Por el otro, continúa la investigación en el campo de la física de semiconductores “tradicional”, ya que aun hoy en día no conocemos por completo los mecanismos que rigen los procesos que tienen lugar en esos sistemas.

En el departamento donde se ha realizado esta tesis se han investigado durante las últimas décadas los procesos que gobiernan la formación de la barrera Schottky. Éste fue el motivo por el que la superficie Se-GaAs(100)-2x1 fue el sistema elegido para comenzar el trabajo de investigación que presentamos en esta memoria. El análisis de la metalización de esta superficie, además de dar lugar a interesantes resultados que pudimos corroborar con datos experimentales de algunos de nuestros colaboradores, nos permitió asentar las bases necesarias para poder continuar en los nanotubos de carbono el estudio de los sistemas de baja dimensionalidad, objetivo de la presente tesis.

La estructura de la tesis es la siguiente:

- En el primer capítulo presentaremos los métodos teóricos empleados en el estudio de nuestros sistemas: el código de primeros principios Fireball'96, que utilizaremos para calcular la estructura electrónica de la superficie semiconductora y de los nanotubos con defectos; y las técnicas de funciones de Green, basadas en el formalismo de Landauer, para el cálculo de las propiedades de transporte de los nanotubos.
- El capítulo 2 está dedicado al estudio de la metalización de la superficie Se-GaAs(100)-2×1 y al análisis de la formación de su barrera Schottky.
- Con el capítulo 3 iniciamos la parte de la tesis dedicada a los nanotubos de carbono. En este capítulo introduciremos este sistema y analizaremos la perturbación causada en su estructura atómica y electrónica por distintos tipos de defectos.
- Y en el capítulo 4 terminaremos el estudio de los nanotubos, analizando sus propiedades de transporte para varias densidades de defectos, tanto a temperatura cero como incluyendo los efectos de temperatura finita.
- Cerraremos la memoria de esta tesis con una breves conclusiones generales en el capítulo 5, que resumen las conclusiones que presentamos al final de cada capítulo.

CAPÍTULO 1

Herramientas y técnica utilizada

Como ya hemos adelantado en la introducción, esta tesis consta de dos partes. La primera es un estudio de la formación de la barrera Schottky durante la metalización de superficies semiconductoras; en la segunda analizaremos el transporte electrónico en nanotubos de carbono, tanto a temperatura cero como a temperatura finita, en función de la densidad de defectos que contengan. En el presente capítulo presentamos las herramientas teóricas que hemos utilizado durante el desarrollo de esta tesis.

En ambos casos, el análisis de los distintos sistemas –la intercara metal-semiconductor en el primer caso, y la nueva geometría del nanotubo tras introducir el defecto, en el segundo– se ha llevado a cabo mediante un código de primeros principios basado en la teoría del funcional de la densidad: Fireball’96. En la primera sección de este capítulo explicaremos brevemente las bases teóricas de este código. Fireball’96 explora las configuraciones de mínima energía del sistema, proporcionándonos información sobre su estructura atómica y electrónica. Pero, además, nos permite obtener el hamiltoniano efectivo de un electrón; este hamiltoniano es el que utilizaremos en nuestras funciones de Green (dentro del formalismo de Keldysh) para analizar las propiedades de transporte de los nanotubos de carbono. La segunda sección del capítulo la dedicaremos a explicar las bases de este formalismo y de qué manera lo hemos implementado en nuestras

simulaciones para el estudio de propiedades de transporte.

1.1. El cálculo de la estructura electrónica: Fireball'96

Para la búsqueda de la geometría más estable y el cálculo de la estructura electrónica de todos los sistemas analizados en esta tesis hemos utilizado un código de primeros principios denominado **Fireball'96** [1, 2]. Este código combina técnicas *ab initio* o de primeros principios basadas en la **teoría del funcional de la densidad (DFT)** con simulaciones de dinámica molecular aplicadas a modelos *tight-binding*. Dado que tanto el uso de modelos *tight-binding* aplicados a métodos de dinámica molecular como la teoría del funcional de la densidad son ampliamente conocidos, en este capítulo sólo presentamos un breve resumen de estas técnicas, ya que hemos preferido centrarnos en las aproximaciones concretas utilizadas en Fireball'96.

En la sección 1.1.6 revisaremos, finalmente, las características principales del código y sus ventajas con respecto a otros métodos de dinámica molecular.

1.1.1. Los métodos de dinámica molecular

Los códigos de dinámica molecular (DM) nos permiten simular un gran número de fenómenos físicos dependientes del tiempo para una gran variedad de sistemas (por ejemplo, el crecimiento de cristales o intercaras, o la reacción de un cristal al introducir distintos tipos de defectos.) Con este método podemos, además, determinar el estado fundamental del sistema, minimizando su energía total respecto a las coordenadas atómicas.

En estos métodos, las ecuaciones clásicas del movimiento para sistemas de muchos cuerpos se resuelven como una función dependiente del tiempo, lo que nos permite estudiar el proceso físico en tiempo real. De acuerdo con las ecuaciones del movimiento, los átomos se moverán bajo la acción de fuerzas debidas a la interacción con el resto del sistema. Pero estas fuerzas dependen, principalmente, del enlace químico entre los átomos, así como de su entorno local, y por este motivo es necesario conocer de forma precisa la estructura electrónica del sistema, para lo cual debemos resolver la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}|\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})\rangle = E_{TOT}|\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})\rangle, \quad (1.1)$$

donde $\{\vec{r}_i\}$ es el conjunto de las coordenadas de los electrones, $\{\vec{R}_\alpha\}$ es el conjunto de las coordenadas de los átomos y

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} - \sum_{i\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}
\end{aligned} \tag{1.2}$$

es el hamiltoniano general del sistema. Los dos primeros términos del hamiltoniano corresponden a las energías cinéticas de los núcleos y de los electrones, respectivamente; el tercero es el término de interacción entre los electrones, el cuarto el de interacción entre los núcleos, y el quinto el de interacción entre los electrones y los núcleos.

Sin embargo, dado que estamos trabajando con sistemas de muchos cuerpos, resolver esta ecuación de Schrödinger de manera exacta no resulta posible, por lo que debemos recurrir a diferentes aproximaciones. En las siguientes secciones describiremos las aproximaciones más usuales, y destacaremos especialmente aquéllas en las que se basa Fireball'96.

La aproximación de Born-Oppenheimer

Una aproximación común a todas ellas es la de Born-Oppenheimer. Esta aproximación se basa en que el movimiento de los electrones es mucho más rápido que el de los núcleos; por lo tanto, se asume que es posible desacoplar ambos movimientos y resolver la ecuación de Schrödinger sólo para los electrones *pero para una configuración dada de los núcleos atómicos*; el movimiento de los núcleos se resolverá utilizando las ecuaciones clásicas del movimiento:

$$\left(\hat{H} - \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} \right) \Psi_{\{\vec{R}_{\alpha}\}(\{\vec{r}_i\})} = \varepsilon(\{\vec{R}_{\alpha}\}) \Psi_{\{\vec{R}_{\alpha}\}(\{\vec{r}_i\})}, \tag{1.3}$$

y la energía total del sistema se podrá separar en dos términos:

$$E_{TOT} = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \varepsilon(\{\vec{R}_{\alpha}\}). \tag{1.4}$$

Así, los iones se moverán a lo largo de trayectorias clásicas, pero las fuerzas que gobiernan esas trayectorias se obtienen de la estructura electrónica (es decir, cuántica) del sistema, de la forma

$$\vec{F}_{\beta} = - \frac{\partial \varepsilon(\{\vec{R}_{\alpha}\})}{\partial \vec{R}_{\beta}}. \tag{1.5}$$

De ahora en adelante asumiremos que estamos trabajando dentro de esa aproximación; denotaremos por $\varepsilon(\{\vec{R}_\alpha\})$ la energía del estado fundamental del sistema total descrito por \hat{H} para una configuración dada de los iones $\{\vec{R}_\alpha\}$.

1.1.2. La teoría del funcional de la densidad

El teorema de Hohenberg-Kohn

La teoría del funcional de la densidad, en la que se basa nuestro código Fireball'96, tiene su origen en el teorema de Hohenberg-Kohn [3], que establece que **la energía del estado fundamental de un sistema de electrones en un potencial externo** $v(\vec{r})$

$$v(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \frac{-Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (1.6)$$

es un funcional único de la densidad electrónica $E[\rho]$, que presentará su valor mínimo cuando $\rho(\vec{r})$ sea la densidad electrónica del estado fundamental de ese sistema de electrones. Es decir,

$$E[\rho] \geq E[\rho_{gs}] \quad (1.7)$$

De este modo, para determinar el estado fundamental del sistema basta con encontrar la densidad electrónica que minimiza el funcional, y que llamaremos ρ_{gs} . La energía $E[\rho_{gs}]$ es, por lo tanto, la parte electrónica de la energía total del estado fundamental $\varepsilon(\{\vec{R}_\alpha\})$

$$\varepsilon(\{\vec{R}_\alpha\}) = E[\rho_{gs}] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} . \quad (1.8)$$

Mediante el teorema de Hohenberg-Kohn hemos reducido el problema de resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchos cuerpos interactuando entre sí a un problema efectivo de una sola variable, que consiste en encontrar el mínimo de un funcional de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$. La densidad electrónica es, por tanto, la magnitud física relevante en este nuevo problema, a diferencia de lo que sucede en aproximaciones como la Hartree-Fock, cuya variable fundamental es la función de onda.

Dado que, por supuesto, no conocemos la forma exacta de este funcional, el siguiente paso consiste en encontrar una manera de describirlo lo mejor posible.

Las ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn-Sham [4] nos proporcionan una forma de obtener el funcional de la densidad electrónica $E[\rho]$. Para simplificar el problema, la idea clave es distinguir qué términos podemos describir de forma adecuada y cuáles nos son menos conocidos, de modo que podamos agrupar todo lo que conocemos por completo en un único término.

Por lo tanto, la energía del sistema original se podrá definir como la suma de cuatro términos:

- La energía de interacción ion-electrón a través del potencial externo $v(\vec{r})$ (al que hacíamos referencia en el teorema de Hohenberg-Kohn):

$$\int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.9)$$

- La energía de interacción electrón-electrón

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.10)$$

(esto es, el potencial que tendría esa densidad electrónica desde un punto de vista exclusivamente clásico), que se conoce como término Hartree.

- Un término de energía cinética $T_0[\rho]$, que se define como la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes $T_0[\rho]$ cuya densidad de carga ρ coincida con la de nuestro sistema.
- Y, por último, la denominada *energía de canje y correlación* $E_{xc}[\rho]$, que se define como la corrección que hay que añadir a la energía total para obtener la solución exacta.

El funcional de la energía $E[\rho]$ podrá escribirse entonces de la forma:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{ee}[\rho] + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] . \quad (1.11)$$

Los tres primeros términos contienen, por lo tanto, las contribuciones conocidas ¹. Todo lo que desconocemos del funcional $E[\rho]$ se encuentra incluido en $E_{xc}[\rho]$, que se conoce como el término *de intercambio (o canje) y correlación*. En este término están incluidas la diferencia entre la interacción electrón-electrón *real* (esto es, la del sistema original de electrones interactuantes) y el término Hartree, y la

¹En el término $E_{ee}[\rho]$ estamos incluyendo dos veces *double-counting* la energía de interacción electrón-electrón, por lo que deberemos introducir una corrección a ese término más adelante.

diferencia entre las energías cinéticas de este sistema electrónico y el de electrones no interactuantes.

Como vemos, una idea esencial para la construcción de este funcional es que para todo sistema electrónico podemos encontrar un sistema ficticio de electrones no interactuantes (que estará descrito, por lo tanto, por orbitales monoeléctricos) cuya densidad de carga coincida con la de dicho sistema. Esto nos permitirá definir T_0 , no como la energía cinética del sistema de electrones que estamos estudiando, sino como **la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes con la misma densidad electrónica ρ** . Para este sistema se podrá escribir

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_n(\vec{r}) = \epsilon_n \psi_n(\vec{r}) \quad (1.12)$$

con

$$T_0[\rho] = \sum_{n=1}^{N_e} \epsilon_n - \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.13)$$

y podremos expresar ρ en términos de las funciones de onda monoeléctricas como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_e} |\psi_n(\vec{r})|^2 . \quad (1.14)$$

La condición que establece el teorema de Hohenberg-Kohn de que el funcional $E[\rho]$ alcanza su mínimo para la densidad electrónica del estado fundamental es equivalente, según demostraron Kohn y Sham, a una **condición autoconsistente en el potencial $V(\vec{r})$ del sistema de electrones no interactuantes**:

$$V(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} = v(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) . \quad (1.15)$$

El potencial $V(\vec{r})$ del hamiltoniano efectivo de un electrón se escribirá entonces como la suma del potencial iónico $v(\vec{r})$, el potencial medio de la distribución electrónica (el llamado potencial Hartree),

$$V_H = \frac{\delta E_{ee}}{\delta \rho} , \quad (1.16)$$

y el potencial de canje y correlación

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} . \quad (1.17)$$

Las funciones de onda de una sola partícula satisfarán entonces un conjunto de

ecuaciones similares a la ecuación de Schrödinger, **las ecuaciones de Kohn-Sham**, y que son las nuevas ecuaciones que debemos resolver:

$$-\frac{\nabla^2}{2}\psi_n + v(\vec{r})\psi_n + V_H\psi_n + V_{xc}\psi_n = \epsilon_n\psi_n \quad (1.18)$$

Mediante estas ecuaciones *exactas*, no sólo hemos reescrito el problema en términos de las funciones de onda de un solo electrón, sino que todo lo que desconocemos se encuentra contenido en el potencial de canje y correlación. El problema con que nos encontramos ahora es que no conocemos la forma de este potencial. Si esto no fuera así, al resolver las ecuaciones de Kohn-Sham obtendríamos una solución *exacta* al problema, ya que hasta este momento no hemos hecho ninguna aproximación.

Existen diferentes aproximaciones para calcular el potencial de canje y correlación. Una de las más utilizadas es la **aproximación de la densidad local (LDA)**, que es la que utiliza Fireball'96, y que explicaremos brevemente a continuación.

La aproximación de densidad local

Esta aproximación asume que **la energía de canje y correlación de un electrón de un sistema electrónico cualquiera situado en el punto \vec{r} es igual a la de un electrón de un gas homogéneo de electrones cuya densidad en ese mismo punto \vec{r} coincide con la del sistema original**. Estamos, por tanto, asumiendo que los efectos de canje y correlación son locales y dependen únicamente de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ en cada punto, y estamos despreciando las posibles inhomogeneidades de nuestro sistema cerca del punto \vec{r} :

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.19)$$

ϵ_{xc} es, por lo tanto, la energía de canje y correlación por electrón de un gas uniforme de electrones interactuantes con densidad ρ .

Existen varias parametrizaciones que reproducen exactamente la energía y el potencial del gas uniforme de electrones; la que utilizamos en Fireball'96 es la de Perdew y Zunger [5] en los resultados Montecarlo de Ceperly-Adler [6].

La densidad electrónica ρ se calcula entonces de forma autoconsistente a partir de las ecuaciones de Kohn-Sham: se parte de una densidad de partida ρ_{in} , con la que se construye el hamiltoniano efectivo de un electrón que aparece en las ecuaciones 1.18; al resolverlas obtenemos sus autofunciones de una sola partícula, con las que calculamos de nuevo una densidad electrónica ρ de la forma 1.14², y

²En realidad, se toma una mezcla de las densidades de carga de entrada y de salida como

con ella un nuevo hamiltoniano, del que volveremos a obtener sus autofunciones resolviendo de nuevo las ecuaciones de Kohn-Sham. Este proceso se repite de forma iterativa hasta que las densidades ρ de entrada y la de salida coinciden. A esta densidad la denominaremos como ρ_{sc} (porque ha sido calculada de forma autoconsistente).

La energía del estado fundamental se calculará a partir del funcional efectivo de la energía monoelectrónica $E[\rho_{sc}]$:

$$E[\rho_{sc}] = \sum_{n=1}^{N_e} \epsilon_n - E_{ee}[\rho_{sc}] - \int V_{xc}(\rho_{sc}) \rho_{sc}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho_{sc}] \quad . \quad (1.20)$$

Tradicionalmente, las ecuaciones de Kohn-Sham se resolvían utilizando una base de ondas planas para representar los orbitales $\psi_n(\vec{r})$ para encontrar la solución del problema ρ_{sc} de forma autoconsistente, y a partir de ella la energía del estado fundamental $E[\rho_{sc}]$. Pero el método de las ondas planas, a pesar de su gran precisión, presenta numerosos inconvenientes; el principal es que el número de ondas planas necesarias para formar la base debe ser muy grande, lo que conlleva un elevado coste computacional que limita de forma efectiva su aplicación. Por eso, la ventaja de Fireball'96 consiste en la utilización de **orbitales localizados** para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Antes de explicar de qué manera se implementan estas funciones de onda en nuestro código de dinámica molecular resumiremos los aspectos más relevantes de los métodos de *tight-binding* para conocer sus ventajas y sus limitaciones.

1.1.3. Los modelos *tight-binding*

Las técnicas de tipo *tight-binding* nos permiten calcular de una manera eficiente la estructura electrónica del sistema. En este modelo, los autoestados ψ_n del hamiltoniano efectivo de un electrón se expanden en una base de orbitales de tipo atómico $\phi_\mu(\vec{r})$

$$|\psi_n\rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^n |\phi_{\mu}\rangle \quad . \quad (1.21)$$

donde los coeficientes se calculan a partir de la ecuación de autovalores para un electrón:

$$\sum_{\nu} H_{\mu\nu}^{TB} a_{\nu}^n = \epsilon_n a_{\mu}^n \quad (1.22)$$

densidad de entrada en el paso siguiente.

y ϵ_n es el autovalor del estado n del hamiltoniano *tight-binding* (TB) efectivo del sistema, $\hat{H}^{TB}(\{\vec{R}_\alpha\})$,

$$\hat{H}^{TB}|\psi_n\rangle = \epsilon_n|\psi_n\rangle \quad , \quad (1.23)$$

En este modelo, la energía del estado fundamental se aproxima como la suma de dos términos, uno que corresponde a la estructura de bandas E_{BS} , y otro que corresponde a un potencial repulsivo U_{REP} :

$$\varepsilon(\{\vec{R}_\alpha\})^{TB} = E_{BS} + U_{REP} = \sum_n \epsilon_n + U_{REP} \quad . \quad (1.24)$$

La energía asociada a la estructura de bandas E_{BS} se calcula sumando los autovalores ϵ_n de los estados ocupados de \hat{H}^{TB} . El término U_{REP} puede escribirse como la suma de dos términos

$$U_{REP} = E_{ion-ion} - E_{dc} \quad ; \quad (1.25)$$

$E_{ion-ion}$ es la energía repulsiva entre las cargas de los núcleos atómicos, que se define como

$$E_{ion-ion} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad ; \quad (1.26)$$

El término E_{dc} se define para contrarrestar que en el término de la estructura de bandas E_{BS} estamos contando dos veces (*double-counting*) la energía asociada a la interacción electrón-electrón.

En general, se suele trabajar siempre en la aproximación más sencilla para calcular los elementos de matriz del hamiltoniano \hat{H}^{TB} (que reproducirán las energías del sitio para cada átomo y el *hopping* entre ellos), así como la contribución de los dos términos contenidos en U_{REP} : se asume una dependencia simple de ambos términos con la geometría del problema y se ajustan sus elementos de matriz a resultados conocidos. Una vez que se conocen todos los parámetros las fuerzas \vec{F}_α se calculan simplemente derivando con respecto a \vec{R}_α la expresión 1.24.

La ventaja del método *tight-binding* es que permite introducir de forma natural las propiedades químicas del sistema, ya que los estados electrónicos podrán estar más o menos localizados o extendidos, según el sistema que estemos considerando. Además, este método reduce drásticamente el coste computacional de las simulaciones. Sin embargo, presenta un problema serio: su falta de precisión, que limita su aplicabilidad a sistemas físicos que no sean muy diferentes de aquéllos en los que se han ajustado los parámetros que, por ejemplo, no son transferibles de unas posiciones atómicas a otras.

1.1.4. Los métodos *tight-binding* de primeros principios

Las limitaciones de los métodos para el cálculo de la estructura electrónica que acabamos de presentar han llevado a la búsqueda de nuevas herramientas en las que no exista la necesidad de introducir ningún parámetro empírico, en el caso de los métodos *tight-binding*, o que no tengan un coste computacional muy elevado, como ocurre para los métodos auto-consistentes de DFT-LDA, pero que mantenga las ventajas de ambos modelos.

En los **métodos *tight-binding* de primeros principios**, como Fireball'96, las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven utilizando una base de orbitales localizados, lo que permite reducir considerablemente el número de funciones de onda necesarias para describir correctamente el problema, lo que contribuye a reducir notablemente el coste computacional. En esta sección presentaremos algunas de las aproximaciones más utilizadas en estos métodos, como las de los *pseudopotenciales*, o el *funcional de Harris*, que resulta particularmente útil de utilizar cuando trabajamos con bases de orbitales localizados para describir la energía de un sistema de electrones y núcleos y simplificar las ecuaciones de Kohn-Sham. Éste funcional es el que utilizamos en Fireball'96, por lo que también describiremos sus principales características

Los pseudopotenciales

Antes de continuar explicando las aproximaciones al funcional de la energía que simplifican el cálculo de la densidad electrónica autoconsistente ρ_{sc} vamos a recordar brevemente, como ya hemos anunciado, otra aproximación que hoy en día es común a muchos métodos de cálculo de estructura electrónica, y que también se ha implementado en Fireball'96. Es la aproximación de los **pseudopotenciales**.

La teoría de los pseudopotenciales [7–9] se basa en la idea de crear un potencial efectivo que incluya los núcleos atómicos junto con los electrones *de core* (es decir, los electrones más ligados al núcleo), de modo que este potencial efectivo sea el que actúe sobre los electrones *de valencia*, manteniendo el átomo sus propiedades de *scattering* para estos electrones. Ésta es una aproximación razonable, ya que los electrones *de core* tienen muy poca relevancia para describir importantes propiedades de los materiales –como el enlace entre átomos–, que se determinan fundamentalmente a partir del efecto de los electrones *de valencia*.

La ventaja del pseudopotencial es que es un potencial efectivo más débil que el potencial real que crean los núcleos, por lo que el número necesario de ondas planas o de orbitales localizados necesarios para describir nuestras funciones de onda para los electrones *de valencia*³ será mucho menor que el que necesitaríamos

³En esta aproximación, los electrones de valencia son también sustituidos por unos *pseudo-*

si tuviéramos que incluir las fuertes oscilaciones necesarias para ortogonalizarlas con respecto a las de los electrones de core (ver figura 1.1), como requiere el principio de exclusión de Pauli.

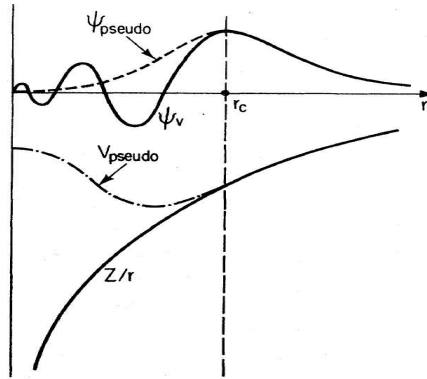


Figura 1.1: Potenciales reales y pseudopotenciales con sus correspondientes funciones de onda (tomado de [10]).

Para calcular los pseudopotenciales se pueden realizar ajustes de los parámetros que los describen a resultados conocidos a partir de los experimentos, o bien podemos utilizar métodos *ab initio*; ésta última es la aproximación que emplea Fireball'96.

El funcional de Harris

Como hemos visto en la sección 1.1.2, para encontrar el estado fundamental de un sistema electrónico basta con encontrar un funcional de la energía en términos de la densidad ρ que describa dicho sistema de forma adecuada; la densidad electrónica ρ_{gs} que lo minimice corresponderá a la densidad del estado fundamental del sistema. Las ecuaciones de Kohn-Sham suelen resolverse de forma iterativa, lo que puede ser un proceso largo y costoso desde el punto de vista computacional si el número de funciones de onda de la base elegida es muy grande.

El funcional de Harris [11] permite simplificar este proceso desarrollando el funcional de la energía alrededor de una densidad electrónica de referencia ρ_{in} . En esta aproximación, el hamiltoniano efectivo de Kohn-Sham se escribe en función

electrones de valencia que experimentan el mismo potencial que los electrones originales fuera del core, pero uno mucho más débil dentro de él.

de la densidad de entrada ρ_{in}

$$\hat{H}^{HARRIS} = -\frac{\nabla^2}{2} + v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho_{in}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}[\rho_{in}(\vec{r})] \quad (1.27)$$

y, una vez obtenidos sus autovalores, la energía total podrá expresarse como

$$E^{HARRIS} = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_n - E_{ee}[\rho_{in}] + E_{xc}[\rho_{in}] - \int d\vec{r} \rho_{in}(\vec{r}) V_{xc}[\rho_{in}(\vec{r})] . \quad (1.28)$$

La diferencia principal que el método del funcional de Harris introduce con respecto al de Kohn y Sham es que **en el funcional de Harris se construye el funcional con la propia densidad de entrada ρ_{in}** , mientras que el método de Kohn-Sham se utiliza la densidad de salida ρ_{out} que se obtiene a partir del hamiltoniano, por lo que se elimina el proceso de autoconsistencia en el funcional.

Si expandimos nuestras funciones de onda de una sola partícula en una base de orbitales localizados, como se hace en los métodos *tight-binding* de primeros principios, el funcional de Harris nos permite elegir la densidad ρ_{in} como la suma de densidades (diagonales) de carga localizadas en cada átomo. Por lo tanto, las integrales de Coulomb serán como máximo de tres centros; así, para calcular cada uno de los términos del hamiltoniano (que, como sabemos, dependerán todos ellos de la densidad) no será necesario calcular integrales de cuatro centros, muy costosas computacionalmente, que sí eran necesarias en el caso del método de Kohn-Sham [1, 12, 13].

Las expresiones para el funcional de Harris 1.27 y 1.28 se obtuvieron expandiendo el funcional de la energía de Kohn-Sham y el potencial efectivo construido a partir de la densidad electrónica en torno a la densidad electrónica de referencia ρ_{in} utilizada en el funcional de Harris. Así encontramos que el error con respecto a la solución autoconsistente es de segundo orden en la diferencia entre la densidad de prueba Harris ρ_{in} y la densidad autoconsistente ρ_{sc} :

$$E^{HARRIS} = E^{KOHNSHAM} + O^2(\rho_{in} - \rho_{sc}) \quad (1.29)$$

Por lo tanto, si evaluamos la energía del funcional de Harris en la densidad autoconsistente ρ_{sc} obtendremos la energía del estado fundamental de Kohn-Sham hasta orden $O^2(\rho_{in} - \rho_{sc})$.

En sus primeras aplicaciones, como ρ_{in} se utilizaba la suma de las densidades electrónicas de átomos libres. Aunque esta elección proporcionó buenos resultados para estudiar cristales, los resultados no fueron tan buenos cuando se aplicó a la descripción de sistemas complejos como, por ejemplo, superficies; por eso se han ideado diferentes maneras de elegir la densidad de prueba ρ_{in} manteniendo

en todas ellas la conveniente restricción de que se pueda escribir como la suma de densidades situadas en las posiciones de los átomos. Fireball'96 se basa en una adecuada elección de ρ_{in} que permite, además de mantener la consabida ventaja de eliminar las integrales de más de tres centros, optimizar ρ_{in} de acuerdo al entorno químico de los átomos. Estudiaremos a continuación de qué manera se define esta ρ_{in} .

1.1.5. El código de dinámica molecular Fireball'96

Fireball'96 es un método de *tight-binding* de primeros principios desarrollado a partir del trabajo inicial de Sankey, Niklewski y Drabold [1, 14].

Como hemos mencionado a lo largo del presente capítulo, el código Fireball'96 reúne la precisión de los métodos de primeros principios con la rapidez y la eficiencia de los métodos *tight-binding* [15]. Utilizando la aproximación de los pseudopotenciales que hemos descrito anteriormente, las funciones de onda de los electrones *de valencia* se expanden como combinaciones lineales de orbitales localizados; en combinación con la utilización del funcional de Harris, esto posibilita escribir la densidad electrónica ρ_{in} como la suma de densidades de carga situadas en las posiciones ocupadas por los átomos. Introduciendo esta densidad en las expresiones para el funcional de Harris 1.28 y 1.27, podemos calcular dentro del esquema desarrollado por Kohn y Sham el hamiltoniano efectivo de un electrón y sus funciones de onda asociadas, con lo que obtendremos el estado fundamental del sistema que estamos estudiando.

La particular elección que realicemos para ρ_{in} determinará la fiabilidad y la eficiencia del método utilizado. Una de las principales características de Fireball'96 es su inteligente elección para ρ_{in} y, en particular, para las funciones de onda monoelectrónicas, que analizamos a continuación.

Las funciones de onda en Fireball'96

La elección de la base utilizada para describir las funciones de onda monoelectrónicas presta su nombre al código: en efecto, los orbitales “fireball”, introducidos por Sankey y Niklewski [1], se obtienen resolviendo el problema atómico con la condición de contorno de que los orbitales atómicos se anulen más allá de un radio de corte R_c determinado *a priori*, como se muestra en la figura 1.2. Esta condición supone una importante ventaja: en esta base, tanto el hamiltoniano como los elementos de la matriz de solape son *estrictamente* de corto alcance, lo que disminuye el número de interacciones entre átomos lejanos que hay que calcular. Esto permite calcular, antes de comenzar las simulaciones de dinámica molecular, todas las integrales necesarias para el cálculo de las interacciones de dos y tres centros, y tabularlas en un *grid* o mallado bidimensional que permita

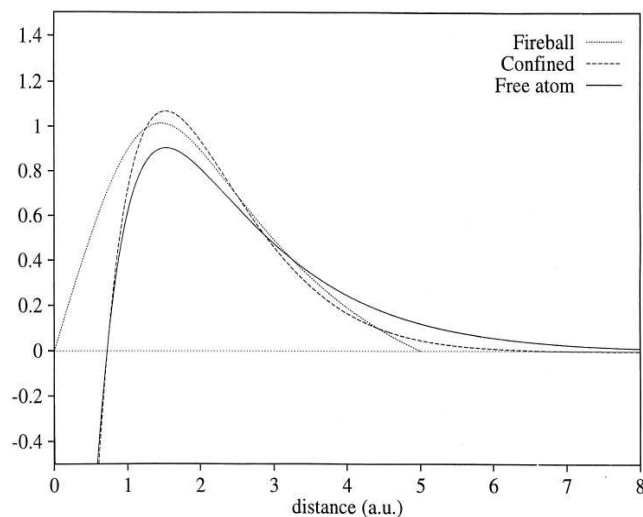


Figura 1.2: Comparación del orbital $3p$ de Si calculados con un orbital de tipo “fireball”, para el átomo libre y para el átomo confinado (tomado de [15]).

la interpolación para valores que no hayan sido calculados previamente.

El hecho de que el orbital “fireball” se anule estrictamente a partir de un cierto radio de corte es una condición de contorno equivalente a la de un electrón en una caja, ya que el confinamiento produce el efecto de aumentar la energía de los niveles electrónicos. De ahí el nombre de “fireball” para describir los orbitales de tipo atómico, que estarán ligeramente excitados debido al confinamiento impuesto por la condición de contorno. En realidad, en un sólido también se produce esta excitación, ya que la suma de todos los potenciales iónicos produce un mayor confinamiento, de modo que la utilización de esta base mejora la precisión de los cálculos.

Es muy importante elegir el radio de corte de tal manera que se preserven las propiedades químicas de los átomos. Generalmente, en la elección del radio de corte se tiene en cuenta que la energía de excitación no sea demasiado grande (en torno a ~ 2 Ryd), y que el parámetro de red y el módulo de Young del cristal de volumen construido con la base atómica para ese radio de corte no difieran en exceso de los valores experimentales.

Para cada cálculo de la estructura electrónica de un nuevo sistema que queramos estudiar, deberemos empezar calculando las interacciones entre las distintas especies químicas que formen la estructura atómica. Comenzaremos calculando en primer lugar las funciones de onda de los átomos de cada especie presente en nuestras simulaciones y calcularemos a continuación todas las integrales (que, recordemos, serán como máximo de tres centros) que tabularemos, como ya he-

mos indicado, de tal manera que no sea necesario calcularlas durante el proceso de minimización de la energía. Esto repercute en una mayor rapidez del cálculo durante las simulaciones.

La densidad de carga en Fireball'96

La elección para la base que hemos analizado en la sección anterior ya estaba presente en los primeros trabajos de Sankey, Niklewski y Drabold [1, 14], pero la novedad introducida por Demkov *et al.* [2] es la posibilidad de **optimizar la densidad electrónica ρ_{in} de acuerdo al entorno químico de los átomos:**

$$\rho_{in}(\vec{r}) = \sum_{\mu} n_{\mu} |\phi_{\mu}(\vec{r})|^2 \quad (1.30)$$

Los coeficientes n_{μ} representan las distintas *ocupaciones de orbitales*, es decir, son números positivos que definen la ocupación de los orbitales “atómicos” ϕ_{μ} . Los orbitales ϕ_{μ} son los orbitales “fireball” que se utilizan como funciones de la base para resolver la ecuación de un electrón con el hamiltoniano 1.27. Por lo tanto, la densidad electrónica ρ_{in} será la suma de densidades (confinadas) de tipo atómico, cada una de las cuales con un número de electrones determinado por su ocupación del orbital n_{μ} . Permitiendo que n_{μ} varíe implica que alrededor de cada átomo (incluyendo la carga nuclear) no tendremos, en general, neutralidad de carga. Los valores para n_{μ} se obtienen imponiendo una condición de autoconsistencia en las ocupaciones de los orbitales, para lo cual se definen ocupaciones de orbitales *output* (o “de salida”) como

$$n_{\mu}^{out} = \sum_n |\langle \psi_n | \varphi_{\mu} \rangle|^2, \quad (1.31)$$

donde ψ_n son los autoestados ocupados de la ecuación para 1.27, y φ_{μ} son los orbitales *ortogonales* de tipo atómico que se obtienen de los orbitales “fireball” *no ortogonales* a través de las transformaciones de Löwdin

$$\varphi_{\mu} = \sum_{\nu} (S^{-1/2})_{\mu\nu} \phi_{\nu} \quad (1.32)$$

con

$$(S)_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle. \quad (1.33)$$

La condición de autoconsistencia sobre las ocupaciones de los orbitales será entonces

$$n_{\mu}^{out} = n_{\mu} \quad \forall \mu, \quad (1.34)$$

donde n_μ son las ocupaciones de orbitales *input* definidas en la ecuación 1.30. La ecuación 1.31 se puede entender como una forma de *proyectar* la densidad electrónica “de salida” obtenida a partir de 1.27 en una densidad de la forma dada por la ecuación 1.30. Esta relación de autoconsistencia es la que permite considerar Fireball’96 como una **extensión autoconsistente del funcional de Harris**.

El tratamiento del canje y la correlación

Para calcular los elementos de matriz del potencial de canje y correlación $V_{xc}(\rho)$ deberíamos, en principio, evaluar la densidad ρ en cada punto \vec{r} y calcular de forma numérica la integral. Pero, para aumentar la eficiencia del cálculo, ya que el procedimiento anterior sería muy costoso computacionalmente, en Fireball’96 se utiliza la siguiente aproximación: en vez de evaluar la densidad ρ en cada punto, se determina una *densidad media efectiva* que varíe de forma lineal con los átomos próximos, y se introduce de forma no lineal en el potencial de canje y correlación.

Esta aproximación facilita, por un lado, la tabulación y almacenamiento de las integrales de igual forma que se hace con la integrales asociadas al potencial electrostático, y, por otro, se garantiza así que los elementos de matriz del potencial no tengan contribuciones de más de tres centros.

El proceso de minimización de la energía y la dinámica molecular

Para encontrar el estado fundamental del sistema que estemos estudiando debemos minimizar el funcional de la energía $E[\rho_{sc}]$ que hemos definido en el teorema de Hohenberg-Kohn. Fireball’96 permite hacerlo de dos maneras diferentes, según el tipo de análisis que queramos realizar del sistema en cuestión.

El método de **dinámica molecular** nos proporciona una forma de “desordenar” los átomos de nuestro sistema, de igual manera que sucedería en un laboratorio al calentar una muestra en un proceso de *annealing*. En esta técnica, en la que el movimiento de los átomos con el tiempo debido a las fuerzas definidas en la ecuación 1.5, se integran las ecuaciones del movimiento sin que el sistema sufra pérdidas de energía, ya que las fuerzas implicadas son conservativas. La energía del sistema tendrá, pues, un término cinético y otro de energía potencial. La energía cinética define una temperatura del sistema, que podemos introducir y fijar a voluntad, simulando un proceso de *annealing*. Esto nos permitirá estudiar la evolución del sistema para unas condiciones iniciales dadas de velocidad de los átomos o de temperatura, y durante ese proceso podremos o no mantener fija la temperatura, según lo que estemos interesados en analizar.

El método de ***dynamical quenching*** se utiliza para determinar, por ejemplo, la configuración atómica más estable de una superficie (es decir, partiendo del mismo número de átomos de distintas especies químicas, determinar qué posiciones deben ocupar para que la estructura sea la más favorable energéticamente), como explicaremos en el capítulo 2; o para determinar cómo se modifica el entorno de los átomos cuando introducimos en el sistema algún tipo de defecto (por ejemplo, cuando eliminamos uno o dos átomos de carbono en una nanotubo, como veremos en el capítulo 3). En este proceso, la energía total permanece constante, y lo que se busca es minimizar la energía potencial. Por lo tanto, la energía cinética irá creciendo con cada paso de tiempos. Si en un determinado momento encontramos que la energía cinética (o, lo que resulta equivalente, la temperatura) baja, esto querrá decir que la energía potencial estará subiendo, lo que quiere decir que en un paso previo se habrá situado cerca de un mínimo. En ese momento, Fireball fija a cero la temperatura, de modo que los iones adquieren velocidad cero, y se vuelve a reanudar el proceso de búsqueda del mínimo. Esto es lo que se conoce como *quenching*. Conforme nos acerquemos al mínimo, estos *quenching* se harán cada vez más frecuentes y la temperatura no crecerá tanto como al comenzar la simulación. Cuando finalmente se encuentre un estado de mínima energía, la temperatura estará ya muy próxima a cero.

Es importante señalar que este proceso no garantiza que el mínimo alcanzado sea un mínimo absoluto; es decir, esa configuración concreta de posiciones atómicas y cargas no tiene por qué ser la más favorable energéticamente. Por eso es importante asegurarnos de la estabilidad del mínimo encontrado, lo que podemos conseguir haciendo uso del método de la dinámica molecular explicado en el párrafo anterior: introduciendo una temperatura y permitiendo que los átomos se muevan libremente de forma aleatoria, y, una vez que consideramos que la estructura de mínima energía de la que hemos partido se ha “desordenado” suficientemente, volviendo a repetir el proceso de *dynamical quenching* para encontrar un nuevo mínimo de energía. Si este nuevo mínimo coincide con el anterior, podremos entonces confiar en que la solución encontrada nos garantiza una buena descripción del problema.

1.1.6. Conclusiones: Las ventajas del método Fireball

Como hemos visto, Fireball'96 nos proporciona una forma rápida y eficiente de obtener con una buena precisión la estructura electrónica de los sistemas que estamos interesados en estudiar en esta tesis. A continuación resumiremos sus principales ventajas frente a otros métodos de cálculo de estructura electrónica:

- Fireball'96 combina la precisión de los métodos de primeros principios con la eficiencia computacional de las técnicas de *tight-binding*.

- El uso de una base formada por orbitales localizados estrictamente de corto alcance elimina las contribuciones de más de tres centros, y permite que las integrales sean tabuladas antes de comenzar las simulaciones de dinámica molecular, lo que contribuye a aumentar la rapidez del cálculo.
- La implementación autoconsistente del funcional de Harris, así como la elección de la densidad de carga, permiten optimizar el entorno químico de los átomos a través de las *ocupaciones de los orbitales* n_μ .
- La eficiencia de este código nos permite explorar el espacio de las configuraciones de mínima energía del sistema que estamos considerando, lo que posibilita el análisis de configuraciones atómicas muy distintas en un tiempo razonable.

1.2. El estudio de las propiedades de transporte.

En la sección anterior hemos explicado el método empleado para calcular la estructura electrónica de los sistemas que hemos estudiado durante la realización de esta tesis doctoral (la superficie semiconductor metalizada y los nanotubos de carbono con defectos). La presente sección está dedicada al transporte en sistemas mesoscópicos, y nos servirá de introducción para los resultados que presentamos en el capítulo 4.

Empezaremos recordando en la sección 1.2.1 algunas nociones básicas del transporte en sistemas mesoscópicos, sistemas entre los que se podemos incluir los nanotubos de carbono. Un fenómeno que puede aparecer en estos sistemas y en el que hemos concentrado nuestra atención durante el estudio de las propiedades electrónicas de los nanotubos es el de la *localización*; hablaremos sobre este fenómeno más detalladamente en el capítulo 4, y nos centraremos ahora en aspectos más generales del transporte.

El cálculo de las propiedades de transporte de los nanotubos lo hemos realizado utilizando técnicas enmarcadas dentro del formalismo de Landauer, y, más concretamente, técnicas de funciones de Green de no equilibrio (formalismo Keldysh) aplicado a sistemas *tight-binding*; en la sección 1.2.2 haremos una breve reseña de ambos formalismos, ya que hemos preferido explicar los detalles más técnicos en los apéndices; de este modo, el lector familiarizado con el tema podrá centrarse directamente en los aspectos más relevantes, sin que los aspectos más farragosos del cálculo distraigan su atención.

Por último, dedicaremos el apartado final (1.2.3) a explicar de manera detallada nuestro método de cálculo, que nos permite el análisis de nanotubos muy largos (de varias micras de longitud) con un reducido coste computacional.

1.2.1. Introducción a los sistemas mesoscópicos

Los sistemas mesoscópicos son aquellos cuyo tamaño se encuentra en el rango intermedio entre lo macroscópico y lo atómico; en ciertos casos, estos sistemas nos ayudan a entender algunas de las propiedades de los sistemas macroscópicos, ya que éstos pueden considerarse como una extensión de los primeros cuando los llevamos al límite termodinámico. Pero, además, los sistemas mesoscópicos presentan un gran interés por sí mismos, ya que en estos sistemas se producen fenómenos muy interesantes que no están presentes para sistemas en ningún otro rango de tamaños. Estos fenómenos están relacionados con principios fundamentales de la mecánica cuántica, pero también con nociones más comúnmente asociadas con la física estadística [16]. Su comportamiento esencialmente cuántico proviene –como descubriremos más adelante– de la importancia que la naturaleza ondulatoria de los electrones adquiere en este tipo de sistemas; efectivamente, en el caso en que los procesos inelásticos puedan ser despreciados, el movimiento de los electrones es siempre coherente, es decir, un electrón se propagará a lo largo de todo el sistema manteniendo su función de onda siempre una fase definida.

Imry [16] propone utilizar el concepto de *colectividad* (que aparece más habitualmente en otras ramas de la física, como la física estadística) para ayudarnos a entender algunas de las especiales características de estos sistemas. Así, entenderemos por *colectividad* el conjunto de sistemas que presentan los mismos parámetros “macroscópicos” –papel que, en nuestro análisis del transporte en los nanotubos con defectos, podría representar la densidad media de defectos–, pero que son compatibles con varias realizaciones “microscópicas” en cada uno de los sistemas que componen esa *colectividad* –en nuestro caso, con cada uno de los nanotubos que contiene una distribución diferente de esos defectos–. Normalmente, en el límite termodinámico (esto es, en nuestro mundo macroscópico) se suele hacer una media de las propiedades de la colectividad, de modo que los detalles particulares de cada sistema que la compone se pierden al hacer el promedio. Sin embargo, una característica de los sistemas mesoscópicos [16–20] es que permiten distinguir entre las propiedades promediadas entre todos los elementos que componen la colectividad y las específicas de cada uno de estos sistemas. Un ejemplo de esto son los cálculos de transporte que presentamos en el capítulo 4, en el que habremos de distinguir entre la resistencia en un nanotubo concreto, con una configuración particular de defectos, y la media de las resistencias de un conjunto de nanotubos, cada uno de ellos con una distribución distinta de los defectos pero con la misma concentración de los mismos.

Por supuesto, muchas de las reglas que rigen para sistemas macroscópicos no son aplicables para estos sistemas, y esto habremos de tenerlo en cuenta, por ejemplo, cuando calculemos la resistencia media, para una densidad dada de defectos, promediando las resistencias individuales de una muestra con un

cierto número de nanotubos. El modo correcto de realizar estos promedios se explicará también en el capítulo 4.

Comenzaremos, pues, recordando las bases en las que se fundamenta el cálculo de las propiedades de transporte en este tipo de sistemas, que nosotros hemos realizado dentro del llamado *formalismo de Landauer* y aplicando técnicas de funciones de Green. Una derivación más detallada de las expresiones utilizadas para el cálculo de la corriente, así como la definición de algunas de las funciones que utilizaremos, está contenida en los apéndices A, B y C. Continuaremos explicando la manera en que, por medio de la ecuación de Dyson, es posible el cálculo de la conductancia para sistemas muy grandes con un reducido coste computacional, y veremos con detalle cómo hemos aplicado este método para el caso de los nanotubos con defectos que hemos estudiado.

1.2.2. El cálculo de la corriente

El formalismo de Landauer

Como ya hemos mencionado, los sistemas mesoscópicos pueden presentar unos comportamientos muy diferentes a los que se observan en sistemas macroscópicos. Debido a sus especiales características, los métodos tradicionalmente utilizados para describir el transporte en sistemas macroscópicos no pueden, en principio, aplicarse para el estudio de sistemas mesoscópicos, ya que herramientas tales como la ecuación de Boltzmann semiclásica, el formalismo de Kubo y otras técnicas tradicionales se diseñaron especialmente para describir el transporte “de volumen” o *bulk*.

En los sistemas macroscópicos, la conductancia g (esto es, el gradiente de la característica corriente-voltaje) obedece la ley de Ohm y depende del tamaño del sistema de la forma $g = \sigma W/L$, donde σ es la conductividad del material, W la anchura del sistema que estemos considerando y L su longitud. Sin embargo, cuando el tamaño de los sistemas se reduce, la conductancia ya no depende –al menos de forma general– de la longitud ni de la anchura del sistema, sino de nuevas variables que definiremos más adelante, como, por ejemplo, el número de “canales” del conductor. Un rasgo particularmente interesante es que la conductancia decrece, además, de forma cuantizada. Por lo tanto, la expresión anteriormente citada para g deja de ser válida, y se hace necesario encontrar otra expresión que refleje estas nuevas dependencias de otras magnitudes. Por supuesto, resolver la ecuación general de Schrödinger proporcionaría una descripción completa del problema. Sin embargo, incluso en la aproximación más sencilla (considerar los electrones del sistema como partículas independientes), esta ecuación resulta difícil de resolver. Una solución consiste en tratar el transporte de los portadores de carga a través de la muestra como un problema de

scattering desde un electrodo al otro. De este modo, la magnitud más relevante será ahora la transmisión T a través del sistema. En estas ideas se fundamenta, esencialmente, la descripción del transporte desarrollada por Landauer.

El formalismo de Landauer [21–24] se basa en la idea de expresar la corriente que circula por un sistema en términos de la probabilidad de que un electrón pueda transmitirse a través de ese sistema. La idea clave de Landauer fue considerar que, para describir adecuadamente el transporte en sistemas mesoscópicos, es necesario incorporar de forma explícita no sólo el sistema que se quiere estudiar, sino también los electrodos (o contactos) que actúan como electrodos. En este formalismo, la región entre los electrodos (a veces también llamada *gap*) es considerada un defecto, de modo que el transporte “túnel” se ve, básicamente, como un proceso de *scattering* en el que los electrones inciden desde el electrodo 1 hacia el 2 y tendrán una cierta probabilidad de transmitirse o reflejarse. La zona entre los electrodos se describe entonces mediante una matriz de *scattering* \hat{S} , cuyos elementos de matriz relacionan las amplitudes de las ondas transmitidas y reflejadas con las de las ondas incidentes. En el límite $T = 0$, cada electrodo puede describirse como un conjunto de conductores unidimensionales independientes e ideales [24], que denominaremos *canales* de conducción. Los electrones se propagarán a través de estos *canales*, sin disipar energía, desde los electrodos hacia la región intermedia considerada como la perturbación, y viceversa.

Por lo tanto, Landauer definió una nueva expresión para la conductancia diferencial que, en el caso en que existan varios canales contribuyendo a la corriente, puede escribirse como:

$$g = \frac{2e^2}{h} \sum_i T_i = \frac{2e^2}{h} \text{Tr}\{\hat{t}\hat{t}^\dagger\} , \quad (1.35)$$

donde el factor 2 nos permite incluir directamente el espín en la expresión; la cantidad $\frac{e^2}{h}$ se conoce con el nombre de *cuanto* de conductancia; T_i es la probabilidad de transmisión de los estados electrónicos⁴ hacia el canal i , que se puede calcular utilizando el formalismo de *scattering* [25] o el de funciones de Green [26]; y \hat{t} es la denominada *matriz de transmisión* del sistema⁵.

⁴ T_i se define como $T_i = \sum_j T_{ij}$, donde $T_{ij} = |t_{ij}|^2$ es la probabilidad de transmisión de una onda incidente desde el canal i al j , y t_{ij} son los elementos de la matriz de *scattering* \hat{S} .

⁵En el caso de sistemas en los que todos los canales contribuyan por igual a la conductancia, como sucede para los nanotubos ideales, la conductancia podrá expresarse de la forma

$$g = \frac{2e^2}{h} M T \quad (1.36)$$

donde T representa la probabilidad media de que un electrón inyectado en un extremo del sistema se transmita hasta el otro extremo del mismo, y M es el número de modos transversos o canales del sistema.

Si se aplica un voltaje V , la corriente puede calcularse de la forma:

$$I = \int_0^{eV} \frac{2e^2}{h} \text{Tr}\{\hat{t}\hat{t}^\dagger\} dE \quad (1.37)$$

En ausencia de efectos inelásticos, puede demostrarse [27] que la corriente se reduce esencialmente a la expresión anterior.

La corriente en el formalismo Keldysh

El formalismo que hemos elegido para describir el transporte en nuestro sistema es el formalismo Keldysh (o de funciones de Green de no equilibrio). Este formalismo, entre otras ventajas, resulta muy fácil de implementar en bases localizadas como la que utilizamos en Fireball'96. En los apéndices A, B y C damos más detalles sobre este formalismo y sobre su utilización para derivar la expresión de la corriente que introducimos a continuación.

Consideremos el caso más simple: aquel en el que nuestro sistema consta de dos electrodos (a los que llamaremos sistemas 1 y 2) unidos a través de una barrera caracterizada por la matriz \hat{T}_{12} , que acopla los orbitales de las dos partes del sistema. En este caso, si trabajamos en el límite en el que el acoplamiento entre 1 y 2 es débil (es decir, \hat{T}_{12} es pequeño), la corriente podría calcularse de la forma:

$$I = \frac{4\pi e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \text{Tr}[\hat{\rho}_{11}^{(0)}(E) \hat{T}_{12} \hat{\rho}_{22}^{(0)}(E) \hat{T}_{21}] [f_1(E) - f_2(E)] , \quad (1.38)$$

donde $\hat{\rho}_{ii}^{(0)}(E)$ es la matriz densidad de estados (DOS) asociada con el *reservorio* i , y que se define a partir de la función de Green $\hat{G}_{ii}^{(0)}$ del *reservorio* desacoplado (esto es, antes de la perturbación), y f_i es la correspondiente función de distribución de Fermi-Dirac. La conductancia diferencial, g , vendrá dada entonces por la expresión

$$g(E) = \frac{dI_{1 \rightarrow 2}}{dV} = \frac{4\pi e^2}{h} \text{Tr}[\hat{\rho}_{11}^{(0)}(E) \hat{T}_{12} \hat{\rho}_{22}^{(0)}(E) \hat{T}_{21}] , \quad (1.39)$$

La expresión 1.39 se refiere, como hemos dicho, a la transmisión por efecto túnel de los electrones del sistema 1 al 2 en una primera inyección de corriente en el *reservorio* 1. Pero, como sabemos, no todos los electrones inyectados pasarán al sistema 2, sino que parte de ellos se reflejarán y, al llegar de nuevo al sistema 1, podrán volver a transmitirse o bien sufrirán nuevas reflexiones; estos electrones reflejados por segunda vez incidirán de nuevo en 2, y podrán de nuevo reflejarse o transmitirse con una cierta probabilidad. Si queremos incluir el efecto de esas

múltiples reflexiones y transmisiones (lo que se conoce como *scattering múltiple*) en g –es decir, realizar el cálculo de la conductancia a órdenes más altos en \hat{T}_{ij} – basta con la sustitución de la matriz de *hopping* túnel, \hat{T}_{ij} , por una matriz de *hopping* efectivo \hat{T}_{ij}^{eff}

$$\begin{aligned}\hat{T}_{12}^{eff,A} &= [I - \hat{T}_{12} \hat{G}_{22}^{(0)A} \hat{T}_{21} \hat{G}_{11}^{(0)A}]^{-1} \hat{T}_{12} = \hat{T}_{12} [I - \hat{G}_{22}^{(0)A} \hat{T}_{21} \hat{G}_{11}^{(0)A} \hat{T}_{12}]^{-1} \\ \hat{T}_{21}^{eff,R} &= [I - \hat{T}_{21} \hat{G}_{11}^{(0)R} \hat{T}_{12} \hat{G}_{22}^{(0)R}]^{-1} \hat{T}_{21} = \hat{T}_{21} [I - \hat{G}_{11}^{(0)R} \hat{T}_{12} \hat{G}_{22}^{(0)R} \hat{T}_{21}]^{-1}\end{aligned}\quad (1.40)$$

donde hemos introducido las matrices de *hopping* efectivo avanzada, $\hat{T}_{12}^{eff,A}$, y retardada, $\hat{T}_{21}^{eff,R}$ [28, 29]. Los denominadores que aparecen en la expresión 1.40

$$\begin{aligned}\hat{D}_{11}^A &= [I - \hat{T}_{12} \hat{G}_{22}^{(0)A} \hat{T}_{21} \hat{G}_{11}^{(0)A}]^{-1} \\ \hat{D}_{22}^R &= [I - \hat{T}_{21} \hat{G}_{11}^{(0)R} \hat{T}_{12} \hat{G}_{22}^{(0)R}]^{-1}\end{aligned}\quad (1.41)$$

son los que nos permiten incluir los efectos de saturación de la corriente a cortas distancias, debidos a los procesos de *scattering* múltiple. Si hacemos el desarrollo en serie de \hat{T}_{12}

$$\hat{T}_{12}^{eff,A} = \frac{\hat{T}_{12}}{[I - \hat{T}_{12} \hat{G}_{22}^{(0)A} \hat{T}_{21} \hat{G}_{11}^{(0)A}]} = \hat{T}_{12} + \hat{T}_{12} \hat{G}_{22}^{(0)A} \hat{T}_{21} \hat{G}_{11}^{(0)A} + \dots \quad (1.42)$$

podemos comprobar que los *hoppings* efectivos son una suma del término de *hopping* túnel o de inyección directa y de los términos asociados a los procesos de reflexión y transmisión entre el sistema 1 y el 2.

La conductancia diferencial ahora se calculará como

$$g(E) = \frac{dI_{1 \rightarrow 2}}{dV} = \frac{4\pi e^2}{\hbar} Tr[\hat{\rho}_{11}^{(0)}(E) \hat{T}_{12}^{eff,A} \hat{\rho}_{22}^{(0)}(E) \hat{T}_{21}^{eff,R}] \quad (1.43)$$

Dado que nosotros estamos, en principio, interesados únicamente en el cálculo de la conductancia diferencial al nivel de Fermi, ésta será la expresión para la conductancia que utilizaremos en nuestros cálculos (evaluándola para la energía $E = E_F$). Ésta es una expresión exacta, válida para todo orden en la conexión entre electrodos (\hat{T}_{12}), ya que hasta el momento no hemos realizado ninguna aproximación.

La expresión 1.43 es equivalente a 1.35 si definimos la matriz \hat{t} como

$$\hat{t} = 2\pi (\hat{\rho}_{11}^{(0)})^{1/2} \hat{D}_{11}^A \hat{T}_{12} (\hat{\rho}_{22}^{(0)})^{1/2} \quad (1.44)$$

y utilizamos la propiedad cíclica de la traza. Puesto que \hat{t} es la matriz de transmisión del sistema, podemos obtener la contribución de los distintos canales sin más que diagonalizarla [30, 31].

Por lo tanto, para calcular la corriente que circula entre dos sistemas 1 y 2 (y la conductancia del sistema a partir de su gradiente) basta con conocer las funciones de Green $\hat{G}_{ii}^{(0)}$ ($i = 1, 2$, avanzada (A) o retardada (R)) de ambos sistemas antes de la perturbación, y el *hopping* \hat{T}_{ij} , ($i \neq j, i, j = 1, 2$) que los une. A continuación explicaremos cómo se realiza el cálculo de estas magnitudes, particularizando para el caso de los nanotubos de carbono, que es el sistema donde vamos a aplicar estas técnicas para el estudio de sus propiedades de transporte.

1.2.3. El cálculo de la corriente en nuestro sistema: Los nanotubos de carbono

En el apartado anterior hemos definido la expresión para la conductancia diferencial que utilizaremos para el cálculo de las propiedades de transporte de los nanotubos de carbono, que analizaremos en los capítulos 3 y 4. En esta sección explicaremos cómo hemos aplicado esta expresión para calcular la conductancia en sistemas muy grandes, como nuestros nanotubos de carbono, que contienen además un número más o menos elevado de defectos, distribuidos de forma aleatoria; veremos que es posible obtener la propiedades de transporte de estos sistemas “grandes” a partir de las de partes *aisladas* del sistema. Continuaremos describiendo la técnica de decimación, que permite calcular las funciones de Green de volumen y de superficie de sistemas infinitamente grandes. Utilizaremos esta técnica para simular el efecto de nanotubos ideales semi-infinitos, que en nuestras simulaciones harán el papel de electrodos.

Esquema del nanotubo

Nuestro objetivo, como ya hemos anunciado, es el estudio de las propiedades de transporte de nanotubos con defectos ⁶. Lo que nos interesa es hacer un cálculo lo más realista posible, en el que simulemos un nanotubo con distintas imperfecciones, que estarán distribuidas a lo largo del mismo de forma aleatoria, y queremos estudiar las modificaciones que estas imperfecciones causan en la conductancia, sin que nuestros cálculos sean afectados por el tipo de contactos que se utilicen en cada caso concreto o por efectos del tamaño finito de los tubos.

⁶En el capítulo 3 explicaremos con detalle qué es un nanotubo y cuáles son sus características más relevantes, pero para entender lo que sigue a continuación basta con saber que son estructuras cilíndricas –en nuestro caso, huecas, y sin ninguna otra estructura en su interior– formadas a partir de láminas de grafito, de modo que los átomos de carbono se sitúan formando hexágonos.

Para soslayar estos inconvenientes, hemos tomado como contactos nanotubos ideales semi-infinitos; así, el sistema total será, en realidad, un nanotubo infinito, dentro del cual estarán incluidos los defectos. Dividiremos este sistema en tres bloques o subsistemas de la forma que muestra la figura 1.3: El subsistema L ,

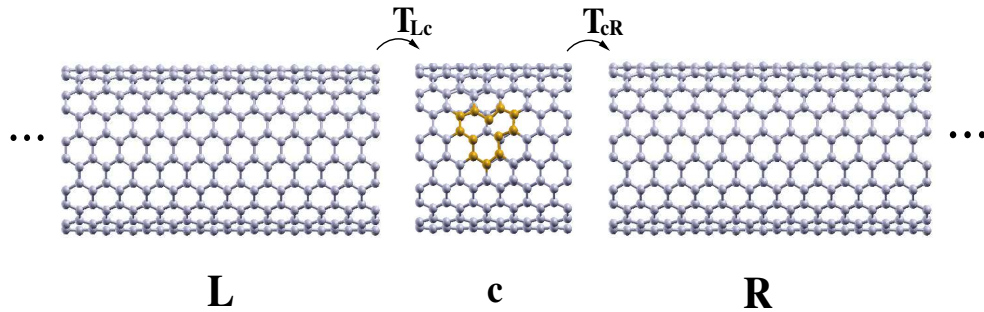


Figura 1.3: Esquema del nanotubo, tal como lo hemos dividido para realizar el cálculo de la corriente: los electrodos L y R se simulan mediante nanotubos ideales semi-infinitos, y el subsistema central c es el nanotubo con los defectos (señalados en naranja), que podrá consistir en uno o más bloques de nanotubo ideal o con imperfecciones, unidos entre sí.

es decir, el electrodo de la izquierda, lo hemos simulado mediante un nanotubo ideal semi-infinito (es decir, un nanotubo perfecto que crece infinitamente hacia la izquierda). De igual modo, como *reservorio* o electrodo de la derecha (subsistema R) tenemos otro nanotubo ideal semi-infinito, pero que crece en este caso hacia la derecha. Y la parte central de nuestro esquema la ocupa el subsistema c , que está formado por el nanotubo con defectos. Aunque el sistema total sea, por lo tanto, infinito, nuestro interés se centra en estudiar las propiedades de transporte en esta parte central, de modo que, cuando hagamos referencia a la longitud de los tubos, nos estaremos refiriendo en realidad únicamente a la longitud del subsistema c . Aunque por simplicidad en la figura 1.3 este subsistema c está formado por un único bloque, en el que está contenido un solo defecto, en nuestras simulaciones el subsistema central c se construirá uniendo varios bloques de nanotubo, algunos con defectos incluidos en ellos y otros formados simplemente por capas de nanotubo ideal ⁷.

El acoplo de los subsistemas: la perturbación \hat{T}

Las técnicas de funciones de Green de no equilibrio (formalismo Keldysh) permite estudiar las propiedades de transporte de un sistema a partir de las

⁷Definiremos una capa de nanotubo como la unidad básica necesaria para construir un nanotubo: repitiendo periódicamente esa capa mediante los vectores de red asociados al nanotubo que estemos considerando podremos construir un nanotubo con la longitud que queramos.

funciones de Green de cada subsistema aislado que lo forma y de la perturbación que existe entre ellos. En nuestro caso necesitaremos, por tanto, conocer:

- La función de Green del nanotubo semi-infinito que forma el subsistema L .
- La función de Green del nanotubo semi-infinito que forma el subsistema R .
- La función de Green del subsistema central c que contiene los defectos.
- El *hopping* \hat{T}_{Lc} entre los subsistemas L y c , y el *hopping* \hat{T}_{cR} entre los subsistemas c y R . Ahora bien, hemos definido nuestra perturbación de modo que la unión de un bloque con otro se produce a través de las capas situadas en la superficie de los bloques, como se muestra en la figura 1.4. Estas capas de superficie (las capas situadas en los extremos de cada bloque) son idénticas en todos los bloques, ya que son simplemente capas de nanotubo ideal, no afectadas por los defectos⁸. Por lo tanto, el *hopping* \hat{T} será siempre el *hopping* ideal (de *bulk*) que une dos capas consecutivas en un nanotubo sin defectos infinitamente largo, así que de ahora en adelante, asumiremos que $\hat{T}_{Lc} = \hat{T}_{cR} = \hat{T}$ (y $\hat{T}_{cL} = \hat{T}_{Rc} = \hat{T}^\dagger$).

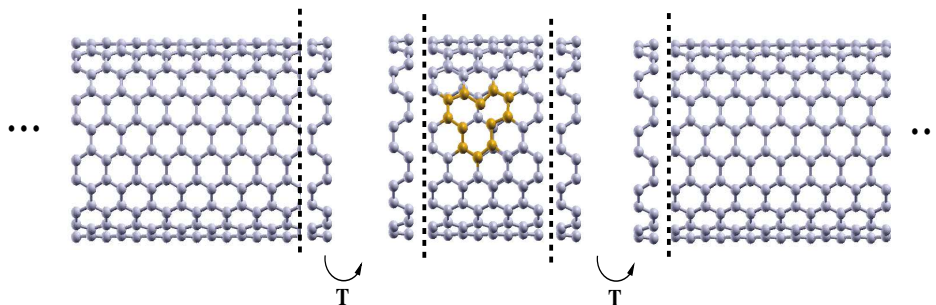


Figura 1.4: Esquema del acoplo...

Explicaremos el método utilizado para calcular las funciones de Green de los electrodos en la sección 1.2.3. El cálculo de la función de Green de c no resulta tan sencillo, ya que en un cálculo realista c puede ser un sistema muy complejo. A continuación vamos a ver qué problemas presenta este cálculo, y cómo los hemos resuelto.

⁸Para ello será necesario, como se explica en el capítulo 3, que en las simulaciones con Fireball'96 utilicemos una *supercelda* en la que la geometría inicial del nanotubo suficientemente larga, para que la perturbación causada por el defecto no afecte a las últimas capas, que forman la superficie del nanotubo, y se garantice que estas capas sean iguales en todos los nanotubos estudiados, independientemente del defecto que hayamos introducido en ellos.

La inclusión de los defectos

Para que nuestros resultados sobre las propiedades de los nanotubos sean significativos debemos hacer algunas consideraciones:

En el formalismo Keldysh que vamos a utilizar, el hamiltoniano de tipo *tight-binding* (que obtendremos, como hemos visto en la primera parte de este capítulo, utilizando Fireball'96) nos proporciona la información necesaria para el cálculo de sus propiedades electrónicas (ya que, como explicamos en el apéndice A, la función de Green del sistema se define a partir de la inversa de su hamiltoniano); por lo tanto, para el cálculo de la conductancia en un nanotubo dado, nos bastaría en principio con diseñar el nanotubo que queremos estudiar, fabricando una geometría en la que distintos tipos de defectos estuvieran distribuidos de acuerdo con algún patrón aleatorio, en el que habríamos elegido variables tales como número total de defectos, distancias entre cada uno de ellos, posición de cada uno con respecto al eje del tubo, etc. Es necesario, además, que estudiemos el transporte en nanotubos con un tamaño realista. Como veremos en el capítulo 3, dedicado a los nanotubos de carbono y a sus defectos más comunes, los nanotubos de carbono pueden alcanzar una longitud de varias micras. Pero, para reproducir estas longitudes, sería necesario construir una supercelda con una geometría inicial formada por varias decenas de miles de átomos, cuya estructura electrónica resulta prácticamente imposible de calcular (desde el punto de vista computacional) utilizando métodos de primeros principios. Además, la conductancia que calculáramos para ese sistema concreto podría depender –y, de hecho, depende, para bajas temperaturas– de forma crítica de la configuración particular de los defectos que hayamos elegido. Para eliminar esta dependencia, será necesario, entonces, realizar promedios sobre un número significativo (en algunos casos, en torno a 100) de nanotubos con distintas distribuciones de defectos. Por lo tanto, habrá que repetir nuestras simulaciones de dinámica molecular para cada uno de estos –enormes– sistemas. Como vemos, esta manera de proceder no resulta nada conveniente, por lo que resulta esencial idear otra manera de tratar el problema.

La ecuación de Dyson para funciones de Green, de la que hablaremos a continuación, nos ayudara a eliminar estas dificultades, ya que a través de ella es posible estudiar sistemas muy grandes utilizando información sobre la estructura electrónica de sistemas más pequeños, que resulta más sencilla de calcular.

La expresión 1.43 obtenida anteriormente nos proporciona la conductancia entre *dos* subsistemas, y nuestro sistema consta de *tres* partes distintas, según el esquema 1.3. Podríamos utilizar otras expresiones, como la ecuación de Fisher (ver, por ejemplo, [27]), que nos proporcionan la conductancia entre tres o más sistemas, pero la expresión anterior resulta muy conveniente para nuestros cálculos.

Nuestro método de cálculo, que elimina todos los inconvenientes que acabamos de mencionar, se basa en la aplicación iterativa de la ecuación de Dyson, y puede explicarse según el siguiente esquema:

- Calcularemos, en primer lugar, las funciones de Green *desacopladas* de cada subsistema aislado L , c , y R .
- En un segundo paso, mediante la ecuación de Dyson, *conectaremos* los subsistemas L y c para formar un nuevo subsistema \bar{L} .
- Y, finalmente, realizaremos el cálculo de la conductancia según la ecuación 1.43 entre el nuevo subsistema \bar{L} (que será un nanotubo semi-infinito hacia la izquierda, pero que contendrá un cierto número de defectos), y el subsistema R .

Vamos, pues, a explicar cómo se usa la ecuación de Dyson para conectar las funciones de Green de cada subsistema aislado.

La ecuación de Dyson

De manera general, la ecuación de Dyson para un sistema de electrones no interactuantes puede escribirse en términos de funciones de Green de un electrón de la forma:

$$\hat{G}(E) = \hat{g}(E) + \hat{g}(E) \hat{T} \hat{G}(E) \quad (1.45)$$

En este caso, estamos suponiendo un sistema descrito por el hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{T} , \quad (1.46)$$

donde \hat{H}_0 es el hamiltoniano sin perturbar del sistema, cuyos autoestados conocemos, y \hat{T} representa la perturbación monoelectrónica ⁹.

Las funciones de Green del sistema antes y después de añadir la perturbación se pueden construir a partir de sus hamiltonianos de la forma (ver apéndice A)

$$\hat{g} = [(E \pm i\eta) \hat{\mathbb{I}} - \hat{H}_0]^{-1} \quad (1.47)$$

(para el sistema sin perturbar) y

$$\hat{G} = [(E \pm i\eta) \hat{\mathbb{I}} - \hat{H}]^{-1} \quad (1.48)$$

(para el sistema con la perturbación \hat{T}). E es la energía del sistema y η es una parte imaginaria ficticia que se introduce para evitar problemas analíticos (ver

⁹Para evitar confusiones, denotaremos con la letra g minúscula las variables de los sistemas aislados, es decir, antes de introducir la perturbación, y con G mayúscula las variables del sistema con la perturbación.

apéndice A). La elección del signo $+$ o $-$ define si estamos considerando la función de Green *retardada* o *avanzada*, y depende de la rama temporal que se elija (ver también el apéndice A). Por lo tanto, la ecuación de Dyson nos proporciona una forma de obtener la función de Green de un sistema con una cierta perturbación a partir de la función de Green, conocida, del sistema *antes* de la perturbación.

La ecuación de Dyson para las autoenergías

Empezaremos con un ejemplo sencillo: La figura 1.5 muestra un sistema formado por dos electrodos, L y R , y un sistema central, c , que es el sistema que nos interesa estudiar. El hamiltoniano total de ese sistema se puede escribir, de

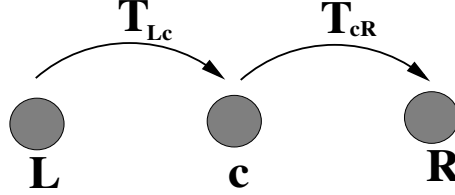


Figura 1.5: Esquema de un sistema formado por dos electrodos, L y R , y un sistema central, c . \hat{T}_{Lc} y \hat{T}_{cR} simbolizan el acoplo entre los sistemas L y c y c y R , respectivamente.

forma matricial, como:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_L & \hat{T}_{Lc} & 0 \\ \hat{T}_{cL} & \hat{H}_c & \hat{T}_{cR} \\ 0 & \hat{T}_{Rc} & \hat{H}_R \end{pmatrix} \quad (1.49)$$

La función de Green del sistema total adoptará entonces la siguiente forma:

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} \hat{G}_{LL} & \hat{G}_{Lc} & \hat{G}_{LR} \\ \hat{G}_{cL} & \hat{G}_{cc} & \hat{G}_{cR} \\ \hat{G}_{RL} & \hat{G}_{Rc} & \hat{G}_{RR} \end{pmatrix} \quad (1.50)$$

o, si la expresamos en términos del hamiltoniano como se indica en la ecuación 1.47 (como trabajamos en el límite $\eta \rightarrow 0$, supondremos a partir de ahora simplemente $E \in \mathbb{C}$, y las ecuaciones que escribamos a continuación serán válidas tanto para funciones de Green avanzadas como retardadas):

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} E\hat{\mathbb{I}} - \hat{H}_L & -\hat{T}_{Lc} & 0 \\ -\hat{T}_{cL} & E\hat{\mathbb{I}} - \hat{H}_c & -\hat{T}_{cR} \\ 0 & \hat{T}_{Rc} & E\hat{\mathbb{I}} - \hat{H}_R \end{pmatrix}^{-1} \quad (1.51)$$

Queremos estudiar las propiedades del subsistema c ; por lo tanto, si despejamos su función de Green \hat{G}_{cc} de la función de Green del sistema total \hat{G} encontraremos:

$$\begin{aligned}\hat{G}_{cc} &= [E\hat{\mathbb{I}} - \hat{H}_c - \overbrace{\hat{T}_{cL}(E\hat{\mathbb{I}} - \hat{H}_L)^{-1}\hat{T}_{Lc}}^{\hat{\Sigma}_L} - \overbrace{\hat{T}_{cR}(E\hat{\mathbb{I}} - \hat{H}_R)^{-1}\hat{T}_{Rc}}^{\hat{\Sigma}_R}]^{-1} \\ &= [E\hat{\mathbb{I}} - \hat{H}_c - \hat{\Sigma}_L - \hat{\Sigma}_R]^{-1}\end{aligned}\quad (1.52)$$

Cuando se trabaja con sistemas de electrones interactuantes, se suele definir una autoenergía Σ que contenga los efectos inelásticos –como la interacción electrón–electrón y la electrón–fonón–, de modo que el problema se pueda considerar como el de un sistema efectivo de un electrón con un potencial complejo, que es el que describe las interacciones. Del mismo modo, podemos definir en nuestro problema unas *autoenergías* $\hat{\Sigma}_L(E)$ y $\hat{\Sigma}_R(E)$

$$\begin{aligned}\hat{\Sigma}_L(E) &= \hat{T}_{cL}(E\hat{\mathbb{I}} - \hat{H}_L)^{-1}\hat{T}_{Lc} = \hat{T}_{cL}\hat{g}_{LL}\hat{T}_{Lc} \\ \hat{\Sigma}_R(E) &= \hat{T}_{cR}(E\hat{\mathbb{I}} - \hat{H}_R)^{-1}\hat{T}_{Rc} = \hat{T}_{cR}\hat{g}_{RR}\hat{T}_{Rc} \quad ,\end{aligned}\quad (1.53)$$

que describen la interacción del subsistema c con los electrodos L y R . De este modo podemos expresar el problema del sistema perturbado (definido por \hat{G}_{cc}) en términos de la función de Green del sistema *antes* de la perturbación, g_{cc} , sin más que incluir en las autoenergías $\Sigma_{L,R}(E)$, de forma efectiva, los grados de libertad asociados con la perturbación.

Si definimos $\hat{\Sigma}(E) = \hat{\Sigma}_L(E) + \hat{\Sigma}_R(E)$, podremos escribir la ecuación anterior como:

$$\hat{G}_{cc} = [E\hat{\mathbb{I}} - \hat{H}_c - \hat{\Sigma}(E)]^{-1}\quad (1.54)$$

Es fácil comprobar, además, llevando el segundo término de la ecuación 1.54 al otro lado de la igualdad y multiplicando ambos miembros por la función de Green g_{cc} del sistema desacoplado c , que la función de Green definida en la ecuación 1.52 verifica una ecuación de Dyson análoga a 1.45 pero con una perturbación $\hat{\Sigma}$

$$\hat{G}_{cc} = \hat{g}_{cc} + \hat{g}_{cc}\hat{\Sigma}\hat{G}_{cc} \quad .\quad (1.55)$$

El uso de la ecuación de Dyson en nuestro sistema

Ahora que conocemos el modo en el que la ecuación de Dyson nos permite incluir la información relativa a un sistema (por ejemplo, un electrodo L) en el sistema que nos interesa (c), vamos a utilizarla para unir entre sí todas las partes de nuestro nanotubo. Además, como vimos en la sección 1.2.3, no podemos tratar

la parte central de nuestro nanotubo como un todo, debido a su gran tamaño, pero podemos descomponer c en bloques $c = c_1 + c_2 + c_3 + \dots$, que uniremos mediante la ecuación de Dyson como acabamos de explicar. Cada c_i representa un bloque de nanotubo con defecto, lo suficientemente largo como para que la perturbación causada por el defecto no afecte a las capas de la superficie pero de modo que el cálculo de su estructura electrónica con un método de primeros principios sea factible¹⁰.

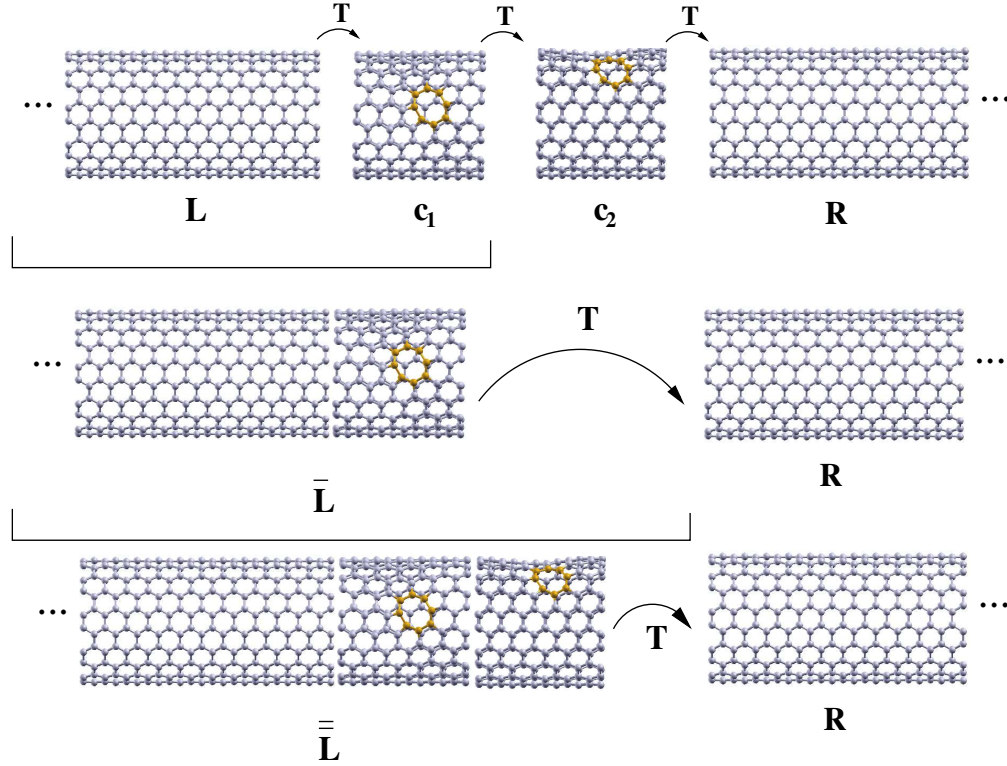


Figura 1.6: Esquema de la inclusión de defectos en el nanotubo: comenzando por el electrodo de la izquierda L , incluimos en cada paso un bloque con defecto i , y calculamos la conductancia entre el nuevo sistema $\bar{L} = L + c_i$ y el electrodo de la derecha R , que permanece invariable durante todo el proceso.

En la figura 1.6 podemos ver un esquema del proceso de unión de todas las partes que conforman nuestro nanotubo infinito con defectos. Comenzaremos por el electrodo de la izquierda L ; utilizando la ecuación de Dyson, lo “conectaremos” con un bloque de nanotubo (subsistema c_1 en la figura 1.6) que contenga un defecto, y formaremos un subsistema \bar{L} ; así, habremos pasado de nuestro sistema

¹⁰Como veremos en el capítulo 3, estamos hablando de una supercelda de ≈ 250 átomos.

inicial de tres subsistemas (L , c_1 y R) a uno en el que solamente tenemos dos: el subsistema \bar{L} , formado por el electrodo de la izquierda y el bloque de nanotubo con un defecto c_1 , y el subsistema R , que constituye el electrodo de la derecha. Y podremos ahora calcular la corriente de acuerdo a la ecuación 1.43 entre \bar{L} y R . De este modo, tendremos el valor de la conductancia para el sistema con *un* defecto.

En el siguiente paso, añadiremos al subsistema de la izquierda \bar{L} , de la misma forma, un nuevo bloque de nanotubo c_2 ; así obtendremos un nuevo subsistema $\bar{\bar{L}} = L + c_1 + c_2$, y calcularemos la conductancia entre este nuevo subsistema $\bar{\bar{L}}$ y el electrodo de la derecha, que será la conductancia para el nanotubo con dos defectos.

Y, de este modo, podremos continuar añadiendo nuevos bloques de nanotubo en pasos sucesivos hasta formar un nanotubo con el número de defectos que deseemos, y calcularemos la conductancia del sistema para cada nuevo defecto así introducido. En este proceso, el electrodo de la derecha permanece siempre invariable, y es el subsistema L el que va creciendo en cada paso. Podemos elegir a voluntad la distancia entre bloques con defecto c_i , sin más que añadir entre un bloque c_i y otro c_{i+1} el número necesario de capas de nanotubo ideal. Esto nos permitirá variar la longitud del nanotubo manteniendo fijo el número total de defectos, es decir, podremos controlar de forma sencilla la densidad de defectos del nanotubo, calculando la conductancia para distribuciones muy distintas de defectos.

Lo que hace tan conveniente este método de cálculo es que, a pesar de que el tamaño del subsistema L puede llegar a ser muy grande, *la dimensión de las matrices que estamos utilizando es siempre la misma*, ya que el acoplo se realiza solamente entre las capas de la superficie de cada bloque. Esto es muy importante para que el cálculo se realice de forma eficiente, ya que, si calculáramos las funciones de Green del sistema \bar{L} directamente invirtiendo su hamiltoniano $H_{\bar{L}} = H_L + H_{c_1}$, el cálculo sería mucho más lento (recordemos que multiplicar matrices, que es lo que hacemos al calcular las autoenergías que sumaremos al hamiltoniano inicial H_c , es computacionalmente mucho más rápido que invertir-las).

Hemos definido el *hopping* como las interacciones entre los átomos de dos capas adyacentes; por lo tanto, las funciones de Green en las que estamos interesados serán siempre las funciones de Green de superficie de los bloques, es decir, las funciones de Green de la *última capa de la superficie*. En el caso de los electrodos semi-infinitos, estas funciones de Green de superficie se obtienen directamente de la técnica de decimación que explicamos en la sección siguiente.

La simulación de nanotubos semi-infinitos: La técnica de decimación

Para simular las propiedades de los nanotubos ideales semi-infinitos que constituyen nuestros electrodos hemos utilizado una técnica denominada de *decimación* [32]. Este método, basado en técnicas de renormalización, requiere que el sistema cuyas propiedades queremos simular pueda descomponerse de forma efectiva en una cadena lineal de subsistemas idénticos entre sí, y conectados unos con otros mediante la misma perturbación. En el ejemplo que sigue a continuación veremos cómo es posible “proyectar” un sistema semi-infinito sobre la superficie del mismo, de modo que en una única función de Green esté “contenido” todo el sistema.

En la figura 1.7 mostramos una cadena lineal de infinitos subsistemas iguales 1, 2, 3, ... De forma general, cada uno de esos subsistemas estará formado a su vez por un conjunto de átomos con uno o más orbitales, por lo que función de Green asociada a cada uno de los subsistemas será una matriz. Cada uno de estos subsistemas representa una de las capas de la superficie del cristal semi-infinito o, en nuestro caso, del nanotubo ideal. Inicialmente, los subsistemas están aislados entre sí. Denotemos por H_i , $i = 1, \dots$ el hamiltoniano de cada uno de ellos cuando están aislados, que supondremos conocido, así como su función de Green: $g_{ii} = (E\mathbb{I} - H_i)^{-1}$ (para simplificar la notación hemos eliminado de la notación el símbolo “^” utilizado para designar las matrices). Dado que todos los subsistemas son iguales, sus hamiltonianos –y sus funciones de Green– también lo serán. La conexión entre subsistemas vecinos vendrá dada por el *hopping* $T_{i,i+1} = T_{i+1,i}^\dagger$, que también será el mismo para todas las capas. Como

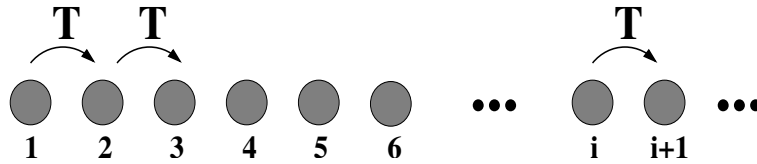


Figura 1.7: Esquema de una cadena lineal semi-infinita de subsistemas idénticos entre sí.

hemos visto en las secciones anteriores, la ecuación de Dyson es el elemento que utilizaremos para unir las capas y construir la cadena semi-infinita, considerando que la perturbación será el *hopping* entre una capa y sus vecinas más próximas. Si aplicamos la ecuación de Dyson para la función de Green al sistema 1 del esquema de la figura 1.7 tendremos:

$$G_{11} = g_{11} + g_{11} T_{12} G_{21} \Rightarrow (E\mathbb{I} - H_1) G_{11} - T_{12} G_{21} = \mathbb{I} . \quad (1.56)$$

La idea es separar las ecuaciones para la funciones de Green que conectan la

capa superficial con las demás. Por lo tanto, escribiremos para los subsistemas siguientes:

$$\begin{aligned} G_{21} &= g_{22} T_{21} G_{11} + g_{23} T_{23} G_{31} \Rightarrow (E\mathbb{I} - H_2) G_{21} - T_{21} G_{11} - T_{23} G_{31} = 0 \\ G_{31} &= g_{33} T_{32} G_{21} + g_{34} T_{34} G_{41} \Rightarrow (E\mathbb{I} - H_3) G_{31} - T_{32} G_{21} - T_{34} G_{41} = 0 \end{aligned}$$

y, de forma general,

$$\begin{aligned} G_{i1} &= g_{ii} T_{i,i-1} G_{i-1,1} + g_{ii} T_{i,i+1} G_{i+1,1} \\ &\Rightarrow (E\mathbb{I} - H_i) G_{i1} - T_{i,i-1} G_{i-1,1} - T_{i,i+1} G_{i+1,1} = 0 \end{aligned} \quad (1.57)$$

Como ya hemos dicho, todos los sistemas son idénticos entre sí, así que podemos identificar $T_{i,i+1} = T$, $T_{i,i-1} = T^\dagger$, y $(E\mathbb{I} - H_i) = W$, con lo que las ecuaciones anteriores quedan de la forma:

$$W G_{11} - T G_{21} = \mathbb{I} \quad (1.58)$$

$$-T^\dagger G_{21} + W G_{31} - T G_{41} = 0 \quad (1.59)$$

$$-T^\dagger G_{11} + W G_{21} - T G_{31} = 0 \quad (1.60)$$

$$-T^\dagger G_{21} + W G_{31} - T G_{41} = 0 \quad (1.61)$$

$$-T^\dagger G_{31} + W G_{41} - T G_{51} = 0 \quad (1.62)$$

\vdots

$$-T^\dagger G_{i-1,1} + W G_{i1} - T G_{i+1,1} = 0 \quad (1.63)$$

Si despejamos ahora en las ecuaciones 1.59, 1.61, etc. las funciones de Green que conectan las capas pares de la superficie con la capa 1 en función de las que conectan las capas impares:

$$\begin{aligned} G_{21} &= W^{-1} (T^\dagger G_{11} + T G_{31}) \\ G_{41} &= W^{-1} (T^\dagger G_{31} + T G_{51}) \\ G_{61} &= W^{-1} (T^\dagger G_{51} + T G_{71}) \\ &\vdots \end{aligned} \quad (1.64)$$

y las sustituimos en las ecuaciones 1.58, 1.60, etc.

$$\begin{aligned} (W - T W^{-1} T^\dagger) G_{11} - (T W^{-1} T) G_{31} &= \mathbb{I} \\ -(T^\dagger W^{-1} T^\dagger) G_{11} + (W - T W^{-1} T^\dagger - T^\dagger W^{-1} T) G_{31} - (T W^{-1} T) G_{51} &= 0 \end{aligned}$$

$$\vdots \quad (1.65)$$

podemos comprobar que hemos eliminado todas las funciones de Green asociadas a las capas pares, renormalizando nuestro sistema a otro en el que sólo están conectadas las capas alternas; esta renormalización reduce el número de ecuaciones a la mitad del que teníamos al principio. Podemos definir unas nuevas variables que reemplacen a W y T :

$$\begin{aligned} W_s^{(1)} &= W - TW^{-1}T^\dagger \\ W_v^{(1)} &= W - TW^{-1}T^\dagger - T^\dagger W^{-1}T \\ T_1^{(1)} &= -TW^{-1}T \\ T_2^{(1)} &= -T^\dagger W^{-1}T^\dagger \end{aligned} \quad (1.66)$$

Con ellas las ecuaciones 1.65 adoptan la forma:

$$\begin{aligned} W_s^{(1)} G_{11} + T_1^{(1)} G_{31} &= \mathbb{I} \\ T_2^{(1)} G_{11} + W_v^{(1)} G_{31} + T_1^{(1)} G_{51} &= 0 \\ &\vdots \end{aligned} \quad (1.67)$$

Si comparamos este último grupo de ecuaciones 1.67 con las ecuaciones 1.58-1.62, podemos comprobar que ambas ecuaciones tienen la misma forma pero las interacciones en las ecuaciones de cada grupo son distintas: En efecto, las interacciones de las ecuaciones 1.67 son el resultado del proceso de renormalización mediante el que hemos eliminado la mitad de las variables presentes en las ecuaciones iniciales. Así, en éstas, la interacción T conectaba la capa i con la capa $i + 1$, mientras que en las ecuaciones obtenidas tras la renormalización la perturbación $T_1^{(1)}$ representa la conexión entre las capas i y la $i + 2$.

Si repetimos el proceso anterior, obtendremos en cada iteración nuevas interacciones renormalizadas, expresadas como función de las interacciones renormalizadas obtenidas en el paso anterior. Por lo tanto, después de N pasos, la interacción T_1^N describirá la interacción entre las capas 1 y $2^N + 1$. Lógicamente, la interacción entre las capas decrecerá con la distancia entre ellas, por lo que el valor de las interacciones T_1^N y T_2^N disminuirá con el número de pasos, y, podremos despreciarlo cuando el número M de iteraciones sea suficientemente grande. Cuando esto suceda las ecuaciones 1.65 podrán escribirse como

$$\begin{aligned} W_s^{(M)} G_{11} &= \mathbb{I} \\ W_v^{(M)} G_{(2^M+1)1} &= 0 \end{aligned} \quad (1.68)$$

Ahora estas ecuaciones están desacopladas, y $W_s^{(M)}$ y $W_v^{(M)}$ se corresponden con las matrices efectivas $(E\mathbb{I} - H)$ de superficie y de volumen, respectivamente (de ahí la notación elegida para los subíndices). A partir de estas funciones podremos obtener las funciones de Green de superficie G_{11} y de volumen $G_{(2^M+1)1}$ del sistema semi-infinito, sin más que despejarlas de sus respectivas ecuaciones:

$$\begin{aligned} G_{11} &= (W_s^{(M)})^{-1} \\ G_{(2^M+1)1} &= (W_v^{(M)})^{-1} \end{aligned} \quad (1.69)$$

La decimación es, como hemos visto, un procedimiento de eliminación de variables muy general, que nos proporciona una forma sistemática de reducir la dimensión del hamiltoniano del sistema que estemos considerando, eliminando algunos de sus grados de libertad. Una de sus ventajas es que no es necesario restringir las iteraciones únicamente a los vecinos más próximos, sino que, incluyendo en cada capa un número suficiente de átomos, las perturbaciones que conectan las capas entre sí (que son, en realidad, las cajas no diagonales del hamiltoniano total del sistema, es decir, $T_{i,i+1} = H_{i,i+1}$) podrán unir capas tan alejadas como se quiera, aumentando de forma natural el tamaño del sistema. El proceso de la decimación presenta, además, muchas ventajas frente a invertir directamente las matrices $(E\mathbb{I} - \hat{H})$, ya que, además de que computacionalmente es mucho más eficiente, también resulta numéricamente estable, al contrario que la inversión.

1.2.4. Conclusiones: El cálculo de la corriente en los nanotubos

En esta sección hemos introducido algunos aspectos del transporte de sistemas mesoscópicos, resumiendo las ideas básicas del formalismo de Landauer, y enmarcándolo dentro del formalismo de funciones de Green de no equilibrio para obtener la expresión para la conductancia 1.43 que utilizaremos en el estudio de las propiedades de los nanotubos de carbono en los capítulos 3 y 4. Las ideas que hemos desarrollado pueden condensarse en los siguientes puntos:

- Nuestro objetivo es calcular la conductancia de nanotubos con defectos, para lo que utilizaremos la la expresión 1.43.
- El sistema total será un nanotubo infinito, a lo largo del cual estarán distribuidos los defectos.
- Para facilitar los cálculos, dividiremos el nanotubo en tres subsistemas: Los dos electrodos L y R , situados en los extremos del nanotubo, y que simularemos por nanotubos ideales semi-infinitos; y la parte central c , que contiene las imperfecciones.

- Para calcular la conductancia necesitaremos las funciones de Green de cada uno de los subsistemas aislados, así como la perturbación que conecta unos con otros.
- Las funciones de Green de los electrodos se calcularán utilizando la técnica de la decimación, proyectando todo el nanotubo semi-infinito sobre la superficie del mismo.
- La función de Green de c se calculará haciendo uso de su definición, es decir, invirtiendo directamente su hamiltoniano.
- El subsistema c estará compuesto, a su vez, por varios subsistemas o bloques de nanotubo: $c = c_1 + c_2 + c_3 + \dots$
- La ecuación de Dyson nos permite unir los distintos subsistemas:
 - Comenzando por el electrodo de la izquierda L , lo conectaremos con el primer bloque de nanotubo c_1 , creando un nuevo subsistema $\bar{L} = L + c_1$, y calcularemos la conductancia entre \bar{L} y el electrodo R .
 - En el segundo paso, uniremos un nuevo bloque de nanotubo c_2 al subsistema \bar{L} , de modo que $\bar{L} + c_2 = \bar{\bar{L}}$, y se calculará de nuevo la conductancia entre $\bar{\bar{L}}$ y R .
 - Este proceso continuará hasta que se hayan introducido todos los bloques de nanotubo c_i que se deseen incluir en el cálculo.
- Este procedimiento es muy eficiente computacionalmente, ya que se basa en multiplicar matrices, un proceso mucho más rápido que la inversión, y permite el análisis de sistemas muy grandes en un tiempo reducido.

CAPÍTULO 2

Superficies semiconductoras: Metalización y reactividad

Los contactos metal-semiconductor tienen una gran importancia desde el punto de vista tecnológico; hoy en día, por ejemplo, siguen siendo ampliamente utilizados en circuitería integrada. Sin embargo, debido a la complejidad de estos sistemas, los fenómenos que se producen en este tipo de contactos han sido constante objeto de estudio desde hace más de cien años y hasta nuestros días, en busca de la total comprensión de los mismos.

Desde que en 1874 K.F. Braun descubriera la naturaleza rectificadora de los contactos metal-semiconductor, muchos han sido los modelos propuestos para explicar este fenómeno. Las primeras aproximaciones al problema, basadas únicamente en propiedades macroscópicas de los materiales en contacto, han ido evolucionando hacia modelos cada vez más complejos, y, en la actualidad, se considera que detalles particulares de la intercara, tales como la geometría del contacto, influyen decisivamente en la formación de la barrera.

En el presente capítulo analizamos el contacto entre la superficie pasivada Se-GaAs(100)- 2×1 y los metales Ga, In y Sb. Veremos cómo la pasivación de dicha superficie influye decisivamente en la formación de la barrera Schottky, y cómo los metales reaccionan de manera diferente con la superficie, siendo las interacciones entre los átomos que forman el contacto las que determinan la altura final de la barrera.

2.1. Intercaras metal-semiconductor: Barreras Schottky

En esta sección presentamos un breve resumen de los distintos modelos que, desde las observaciones de Braun y hasta nuestros días, se han sucedido en el intento de comprender los mecanismos que controlan la altura de la barrera Schottky.

2.1.1. Los primeros modelos para las intercaras metal/semiconductor

En 1874, K.F. Braun observó que, al establecer una corriente eléctrica entre un metal y ciertos sulfuros metálicos, la intensidad de flujo de dicha corriente dependía del sentido de la misma [33].

Aunque el propio Braun atribuyó este hecho a la existencia de una capa delgada, situada en la intercara entre el metal y el semiconductor, que presentara una alta resistencia al paso de la corriente, el origen de dicha capa no estuvo claro hasta muchos años más tarde. En 1929, Schottky y Deutschmann [34] confirmaron la existencia de una capa resistiva, y estimaron su anchura en $3 \times 10^{-5} \text{ cm}$. Sin embargo, seguía sin conocerse el origen fundamental de esta barrera.

En 1938, Schottky [35] y Mott [36] propusieron de forma independiente la primera teoría sobre la formación de lo que más tarde se conocería como barrera Schottky. Habían pasado más de sesenta años desde el descubrimiento de Braun, y la primera explicación sobre el origen de la barrera Schottky se basaba en la teoría de bandas de los sólidos.

El modelo de Schottky-Mott

En el modelo propuesto por Schottky y Mott, el metal y el semiconductor se suponen, antes del contacto, eléctricamente neutros y sin ninguna carga en la superficie. Cuando el contacto se establece, sus niveles de Fermi se ven forzados a coincidir, y se produce un trasvase de electrones desde el semiconductor al metal¹. Esto resulta en un exceso de carga negativa sobre la superficie del metal y en un empobrecimiento de electrones en una zona del semiconductor cercana a su superficie. Estos excesos de carga dan lugar a un dipolo, que produce un campo eléctrico orientado desde el semiconductor al metal. Al acercar más el metal y el semiconductor, el *gap* entre los dos materiales desaparece, y el campo eléctrico producido por el gradiente del potencial creado por los electrones en la zona empobrecida da lugar a la curvatura de las bandas del semiconductor (ver figura 2.1).

¹Por simplicidad estamos considerando el caso de un semiconductor de tipo n con una afinidad electrónica χ_s y una función de trabajo ϕ_s menor que la función de trabajo ϕ_m del metal.

De esta manera, el modelo de Schottky-Mott explica la barrera Schottky como una barrera de potencial ϕ_{bn} en el contacto entre el metal y el semiconductor, cuyo valor es la diferencia de energía entre la función de trabajo del metal, ϕ_m , y la afinidad electrónica χ_s del semiconductor:

$$\phi_{bn} = \phi_m - \chi_s \quad (2.1)$$

La relación 2.1 se conoce con el nombre de regla de Schottky-Mott, y predice

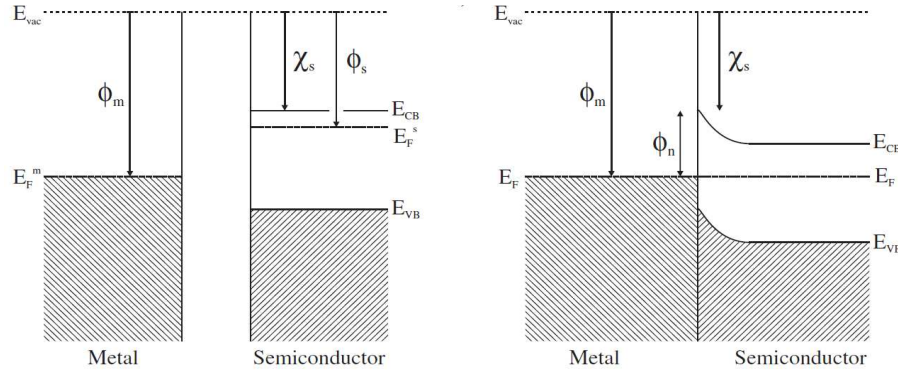


Figura 2.1: Diagrama de bandas esquemático que muestra la curvatura de bandas en una intercara metal/semiconductor (de tipo n) de acuerdo con el modelo Schottky-Mott a) antes del contacto y b) después del contacto.

que, para un semiconductor dado, la altura de las barreras para contactos con diferentes metales debería escalar linealmente –con pendiente unidad– con la función de trabajo del metal.

Como vemos, este modelo sólo tiene en cuenta propiedades macroscópicas del metal y del semiconductor y trata de manera muy generalizada el contacto entre ellos, despreciando, por ejemplo, las características particulares de la geometría de la intercara. Así, independientemente de las condiciones en las que se produjera el contacto, la altura de la barrera Schottky para cualquier disposición de los átomos de metal sobre el conductor sería la misma, ya que sólo dependería de la función de trabajo del metal.

Pero pronto aparecieron resultados experimentales que contradecían este modelo; efectivamente, se comprobó que la altura de las barreras medidas dependía muy débilmente de la función de trabajo del metal, en contra de lo predicho por la regla de Schottky-Mott.

Esto llevó a Bardeen a proponer en 1947 [37] un nuevo modelo, que achacaba las deficiencias de la regla de Schottky-Mott a la existencia, en la intercara metal/semiconductor, de “estados de superficie”, que no habían sido incluidos

en el modelo anterior.

El modelo de Bardeen: Los estados de superficie

Pero, ¿qué motivó a Bardeen a proponer la existencia de tales estados? Podemos resumir su idea de la siguiente manera:

Es sabido que, para preservar la neutralidad de carga, la carga de la capa del semiconductor empobrecida en electrones debe compensarse con una cantidad igual de carga de signo opuesto. El fallo en las predicciones de la regla de Schottky-Mott indicaba, a juicio de Bardeen, que en la intercara debían existir estados electrónicos adicionales capaces de almacenar esta carga. En su modelo,

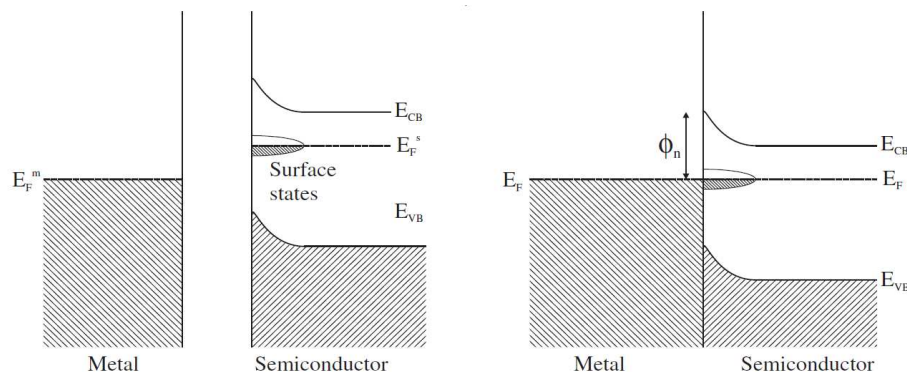


Figura 2.2: Diagrama de bandas esquemático que muestra la curvatura de bandas en una intercara metal/semiconductor (de tipo n) de acuerdo con el modelo Bardeen a) antes del contacto y b) después del contacto.

Bardeen asumió que esos estados eran estados propios de la superficie del semiconductor –por eso más tarde se llamaron *intrínsecos*–, que energéticamente se situaban dentro de su *gap* ².

La posición del nivel de Fermi estaría entonces controlada por dichos estados, ya que al poner en contacto los dos materiales aparecería un dipolo electrostático que atraería al nivel de Fermi del metal a su nueva posición; esta posición final dependería únicamente, por tanto, de estados intrínsecos del semiconductor, y sería independiente del metal (ver figura 2.2).

Sin embargo, la naturaleza física de estos estados no estaba clara, y de hecho ha sido objeto de la investigación en el campo de la física de los contactos metal-semiconductor en las últimas décadas.

²En realidad, la existencia de dichos estados de superficie había sido postulada algunos años antes por Tamm [38, 39] y Shockley [40].

Los estados inducidos por el metal: El modelo MIGS-IDIS

Varios son los modelos que han sido propuestos desde entonces para aclarar el origen de estos estados de superficie. En 1965 Heine [41], introdujo el concepto de estados del *gap* inducidos por el metal (*MIGS*) como explicación del origen físico de los estados en la intercara.

Su argumento, basado en cálculos basados en el empalme (*matching*) en la intercara de las funciones de onda del semiconductor y del metal, consistió en demostrar que los estados de superficie del semiconductor no podían coexistir con los estados del metal; por tanto, lo que en realidad sucedía es que, en el rango de energías en el que la banda de conducción del metal solapara con el *gap* del semiconductor, los estados de la intercara debían ser estados de volumen del metal, cuyas funciones de onda electrónicas decaerían exponencialmente en la intercara, extendiéndose hacia el interior del semiconductor. Eran, pues, las funciones de onda metálicas, y no los estados propios del semiconductor, las que provocaban el continuo de estados necesario para enlazar el nivel de Fermi en su posición final; de ese hecho proviene el nombre del modelo.

El modelo MIGS fue generalizado en 1978 por Flores y Tejedor [42,43] bajo el nombre de IDIS (densidad inducida de estados de la intercara). Muchos trabajos, inspirados por estos modelos, han contribuido a profundizar en el análisis de la barrera utilizando diversas técnicas (funciones de Green [44], pseudopotenciales [45–47]), y han demostrado que la MIGS o IDIS realmente existe y es capaz de almacenar carga.

A finales de la década de 1970 aparece otro modelo, elaborado por Spicer y colaboradores [48], que explicaba el origen de la densidad de estados en la intercara achacándolo a una causa diferente: La existencia de defectos en el contacto.

En las siguientes secciones explicaremos brevemente la características principales de ambos modelos, ya que en la actualidad se considera que ambos (con sus posteriores refinamientos) son necesarios para explicar la formación de la barrera Schottky en las uniones metal-semiconductor.

2.1.2. El modelo IDIS y el nivel de neutralidad de carga

En 1977, Flores y colaboradores [42] introducen el concepto de *nivel de neutralidad de carga* o CNL, enmarcado dentro del modelo IDIS, y en 1984, Tersoff [49] lo calcula también utilizando un modelo empírico. Para explicar el CNL hay que tener en cuenta que los nuevos estados que el metal induce en el *gap* del semiconductor restan su peso correspondiente a las bandas de valencia y conducción [50]. El CNL se define, por tanto, como el valor de la energía –dentro del rango de energías del *gap*– por debajo del cual la densidad de estados inducida

en la intercara se compensa con el defecto de densidad que se genera en la banda de valencia.

Con esta definición, la situación del CNL depende únicamente de cada semiconductor, y separa los niveles ocupados de los vacíos, jugando el papel de un nivel de Fermi efectivo: al poner en contacto los dos materiales, se originará un dipolo que tenderá a alinear el nivel de Fermi del metal y el CNL del semiconductor en el equilibrio. Pero en 1984 aparece la primera evidencia experimental [51] de que la altura de la barrera Schottky depende también de la geometría de la intercara; pronto surgieron numerosos trabajos que analizaban este hecho [52–55]. Además, los nuevos datos experimentales revelaron que los semiconductores de tipo $III - V$ presentaban una alta reactividad en contacto con algunos metales. Todo esto llevó a una reformulación del modelo MIGS-IDIS [56, 57] para adaptarlo a estas nuevas evidencias, con la introducción del nivel de neutralidad de carga *extrínseco*.

La idea básica es que, para cada geometría particular de la intercara en un sistema metal/semiconductor concreto, el CNL extrínseco tendrá un determinado valor. Todos los valores del CNL extrínseco correspondientes a las posibles distribuciones de los átomos en el contacto se distribuyen en torno al CNL intrínseco, de modo que éste último resulta ser un promedio de los CNL extrínsecos calculados para cada geometría.

El trabajo de Flores y Ortega [52] muestra el procedimiento a seguir para el análisis de la barrera Schottky y el cálculo del CNL: En primer lugar, se estudia el depósito de varios átomos de metal sobre el semiconductor, realizando cálculos de energías totales para distintas geometrías de adsorción. Para cada geometría considerada se obtiene la posición del nivel de Fermi, y a partir de todos los CNL extrínsecos calculados se encuentra el intrínseco haciendo un promedio.

La conclusión a la que llegamos es que, si bien la altura de la barrera está determinada en su mayor parte por propiedades intrínsecas al semiconductor, son las interacciones directas entre los primeros átomos metálicos depositados y los de la superficie del semiconductor los que terminan de fijarla. De este modo se explica también la dependencia de la barrera con el metal, ya que, como veremos en este capítulo, distintos metales pueden reaccionar de manera muy diferente con una misma superficie semiconductor.

Desde entonces se ha seguido profundizando en el estudio de la formación de estos contactos bajo diversas condiciones. Por ejemplo, el trabajo de Flores [58] recoge la evolución de las barreras con distintos recubrimientos de metales alcalinos, partiendo de concentraciones muy bajas de metal y llegando hasta límites muy por encima de una monocapa. Las conclusiones de este estudio pueden resumirse del siguiente modo:

- Cuando el recubrimiento metálico es muy bajo (mucho menor que una

monocapa), el carácter de la intercara es semiconductor, y la altura de la barrera evoluciona con los dipolos superficiales que se producen en el contacto entre los dos materiales.

- A medida que se aumenta el recubrimiento, el CNL tiende a aproximarse al CNL extrínseco correspondiente a la estructura energéticamente más favorable.
- La posición final del nivel de Fermi suele alcanzarse para recubrimientos del orden de una monocapa, y coincide con el momento en el que se produce la metalización del sistema.

La conclusión más general es que la interacción directa entre los átomos del metal y los del semiconductor influye de manera decisiva para fijar el valor de la barrera Schottky; así, para analizar la formación de la barrera en un sistema determinado será preciso hacer un estudio de las geometrías más probables para el contacto y calcular la posición del nivel de Fermi para cada configuración concreta.

2.1.3. El modelo UDM

A la vista de los datos experimentales recogidos en el década de 1970, y que predecían una alta reactividad de algunos metales con los semiconductores del tipo *III–V*, Spicer y colaboradores [48] sugirieron que el anclaje del nivel de Fermi en la intercara metal/semiconductor podía deberse a la presencia de estados electrónicos de defectos generados durante las primeras etapas de la formación del contacto (vacantes, por ejemplo); para esto sería necesario que la energía de tales estados estuviera dentro del rango de energías del *gap* del semiconductor. Esto les llevó al desarrollo del llamado *modelo unificado de defectos* (UDM).

Aunque el origen de la densidad de estados en la intercara propuesto por este modelo es completamente diferente al del modelo IDIS, en última instancia siguen siendo también en el UMD las interacciones directas entre los átomos que forman el contacto las que dominan el anclaje del nivel de Fermi en su posición final, y, por tanto, la altura de la barrera Schottky.

El control de la intercara: La pasivación

Como hemos visto, las teorías que en la actualidad gozan de una mayor aceptación para explicar los contactos metal-semiconductor sugieren que la posición del nivel de Fermi de la intercara está controlada por las interacciones entre los átomos que forman el contacto, particularmente por los enlaces químicos que se forman entre ellos. Esto ha sido confirmado por estudios más recientes que han revisado los principales modelos teóricos existentes hasta la fecha [59].

Esta línea de pensamiento sugiere que la altura de la barrera Schottky podría ser controlada modificando los *dangling bonds* de la intercara, y la manera más sencilla de lograrlo consiste en pasivar la superficie del semiconductor antes de depositar el metal [60]. Al hacerlo, los átomos de las primeras capas perderán su capacidad de reacción, y eso dará lugar a contactos muy diferentes a los que esperaríamos en una superficie sin pasivar. El trabajo presentado en el presente capítulo de esta memoria, avalado por muchos otros estudios [52,61–65] confirma esta idea, cuya principal conclusión es que la capa pasivante reduce –en ocasiones drásticamente– la altura de la barrera.

2.1.4. Conclusiones

En resumen, ha habido muchas propuestas para explicar los valores experimentales de la altura de las barreras Schottky. En particular, el fallo en las predicciones de la pionera regla de Schottky-Mott es en la actualidad atribuido a la presencia en el *gap* del semiconductor de estados electrónicos de diferente naturaleza.

En la actualidad se admite que tanto el modelo MIGS-IDIS como el UDM son necesarios –y complementarios– para explicar correctamente el origen de la IDIS: En el caso en el que las condiciones experimentales permitan controlar la densidad de defectos en la intercara por debajo de 10^{-13}cm^{-3} , la altura de la barrera vendrá determinada por la IDIS; en caso contrario, es de esperar que sean los defectos en el contacto los que dominen la formación de la barrera.

Como se podrá comprobar a lo largo de la lectura de este capítulo, la altura de las barreras Schottky que se forman al depositar distintos metales sobre una superficie pasivada depende esencialmente de si se mantiene o no la pasivación tras el contacto entre los dos materiales. Veremos cómo, en los casos en que los metales reaccionan con la capa pasivante destruyendo la pasivación, la altura de las barreras calculadas se aproxima a la esperada para superficies limpias (sin pasivar). Sin embargo, en los casos en los que no se produce reacción en la intercara y el metal no se mezcla con los átomos de la superficie del semiconductor, suele producirse una disminución drástica de la altura de la barrera, llegando en muchos casos a la formación de un contacto óhmico.

2.2. Procedimiento y preparación de la celda unidad

Como ya hemos mencionado, la altura de la barrera en los contactos metal/semiconductor dependerá, en principio, de la geometría de la intercara. Por lo tanto, nuestro análisis de la barrera Schottky que se forma al depositar sobre la superficie Se-GaAs(100)- 2×1 los metales Ga, In o Sb comenzará por determi-

nar cuáles son las reconstrucciones más probables para los contactos con cada metal.

La elección de estos metales se ha debido a su interés desde el punto de vista tecnológico, y, en el caso de In y Sb, porque la colaboración con un grupo experimental de la Universidad Técnica de Chemnitz (Alemania), que utiliza estos metales en sus estudios de contactos Schottky en superficies pasivadas, nos ha permitido comparar nuestros cálculos con los resultados de sus experimentos de fotoemisión.

En esta sección explicamos los detalles de las simulaciones de dinámica molecular que nos han permitido encontrar configuraciones más estables para cada contacto.

2.2.1. La preparación de la celda unidad

Para simular la superficie semi-infinita partimos de un bloque o *slab* con un número determinado de capas atómicas e imponemos condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones del espacio. Ese bloque será lo que desde este momento conoceremos con el nombre de *celda unidad* o *supercelda*. Eligiendo apropiadamente los vectores de red podemos construir, a partir de nuestra celda unidad finita, un cristal infinito en las direcciones \hat{x} e \hat{y} , pero con un tamaño finito en la dirección \hat{z} —que en nuestro caso será la dirección perpendicular a la superficie—. El bloque de capas atómicas que constituye nuestra supercelda se repetirá, entonces, en esa dirección, con una separación entre bloques definida por los vectores de red, y que deberá ser suficiente para que no exista interacción entre unas superceldas y otras.

Al tratarse de una estructura finita en la dirección \hat{z} estará delimitada, por tanto, por dos superficies perpendiculares a dicha dirección, formadas por átomos cuyos enlaces han quedado libres (lo que se conoce como *dangling bonds*). Los enlaces de los átomos de la última capa —la capa opuesta a la superficie “real”— se han saturados con átomos de H, que se colocan en las mismas direcciones en las que estarían los átomos de la capa que hemos eliminado. Estos átomos que usamos para saturar los enlaces son en realidad *pseudohidrógenos*, ya que su carga no es necesariamente uno, sino la necesaria para simular el enlace que tendrían los átomos de volumen de la penúltima capa con los de la siguiente.

El número de capas de nuestro bloque deberá ser tal que no exista interacción entre la superficie saturada con los falsos H y la superficie “real” (que será pasivada con Se y sobre la que se depositarán los átomos de metal). Para garantizar que no haya interacción entre ambas superficies hemos añadido en sucesivos pasos nuevas capas de átomos al bloque inicial, estudiando en cada paso la estructura electrónica de la supercelda con una nueva capa añadida hasta comprobar que en los átomos de las últimas capas se recuperaban las propiedades de volumen

del cristal infinito.

Durante el proceso de búsqueda de las geometrías con mínima energía (lo que frecuentemente llamaremos *relajación* del sistema) la última capa (formada por los hidrógenos) y la penúltima (los átomos de As unidos a ellos) permanecen fijas, y son el resto de átomos los que se mueven buscando las posiciones más estables.

Consideraremos el cálculo convergido cuando los cambios en la energía total del sistema sean inferiores a 10^{-3} eV, las fuerzas sobre los átomos menores que 0.01 eV/Å, y el desplazamiento de los átomos inferior a 0.01 Å. Hemos utilizado 32 puntos especiales \vec{k} en la primera zona de Brillouin, y el número de átomos de la supercelda es de veinte antes de depositar el metal, y veintiuno o veintidós, según añadamos uno o dos átomos de metal extra por celda unidad de la superficie.

2.2.2. La geometría inicial: La superficie Se-GaAs(100)-2×1.

Ya hemos adelantado que la superficie semiconductor que vamos a estudiar es la cara (100) de GaAs, de gran importancia desde el punto de vista tecnológico.

La pasivación con calcógenos de esta superficie mejora sus propiedades electrónicas y parece reducir su reactividad química. Tratada con S produce una ganancia de corriente en transistores bipolares [66], un incremento en el umbral del daño óptico, y una mayor eficiencia en los diodos láser [67–69]. Durante la pasivación con calcógenos se produce un intercambio entre los átomos del calcógeno y los átomos del grupo V (en este caso As), lo que resulta en la formación de una capa delgada del tipo Ga-Se.

Hemos partido de una reconstrucción 2×1 de la superficie pasivada con Se que ya se había estudiado en trabajos anteriores [70–73], y que se muestra en la figura 2.3. Esta geometría, inicialmente rica en As (lo que significa que su capa superficial está formada por átomos de As), resulta tras el tratamiento con Se en una estructura con capas superficiales tipo Ga₂Se₃, que contiene dos tipos distintos de átomos de Se³: los que se encuentran en la primera capa de la superficie, unido cada uno de ellos a los dos átomos de Ga que forman la segunda capa del cristal, y los que sustituyen a los átomos de As en la tercera capa de la supercelda. La supercelda contiene así un total de siete capas (tres capas de átomos de As y cuatro capas de átomos de Ga), además de las dos capas pasivantes de Se.

La pasivación da lugar, en principio, a una superficie químicamente inactiva, además de disminuir considerablemente el número de defectos en las primeras

³Considero que la primera capa de la reconstrucción es la formada por los átomos de Se que se encuentran encima de los átomos de Ga; esos átomos de Ga forman la segunda capa, y así sucesivamente.

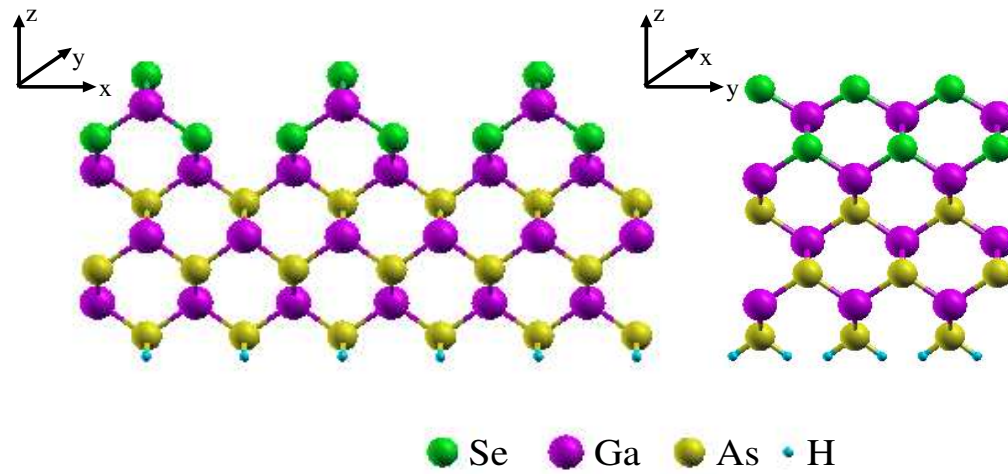


Figura 2.3: Vista frontal y lateral de la geometría inicial: la superficie Se-GaAs(100)- 2×1 .

capas del cristal, anulando una de las posibles causas del anclaje del nivel de Fermi.

La densidad de estados (DOS) de la superficie pasivada puede verse en la figura 2.4. En ella hemos representado la densidad local de estados (LDOS) del átomos de Se de la primera capa (*top*), y los átomos de Ga, Se y Ga de la segunda, tercera y cuarta capas, respectivamente. Como muestra la figura, la pasivación elimina los estados del *gap*, y reduce significativamente la reactividad de la superficie. Veremos, sin embargo, cómo, para ciertas configuraciones de la intercara metal/semiconductor, algunos de los metales estudiados reaccionan con la superficie y destruyen la pasivación, y cómo este hecho resulta en un cambio drástico en las propiedades electrónicas del contacto con respecto a aquellas situaciones en las que se mantiene la capa pasivante.

2.2.3. La metalización.

Como ya hemos dicho, el primer paso en el estudio de la barrera Schottky que se forma al depositar un metal sobre la superficie semiconductor es analizar la formación de la intercara metal-semiconductor. Dado que nuestro objetivo es estudiar la reacción de los metales elegidos con el semiconductor, y la influencia que esto tiene en la formación de la barrera, nos hemos limitado a recubrimientos que no superan los dos átomos extra de metal por celda unidad de la superficie. Estudios previos [58] muestran que la posición del nivel de Fermi suele fijarse en las primeras etapas de la formación del contacto.

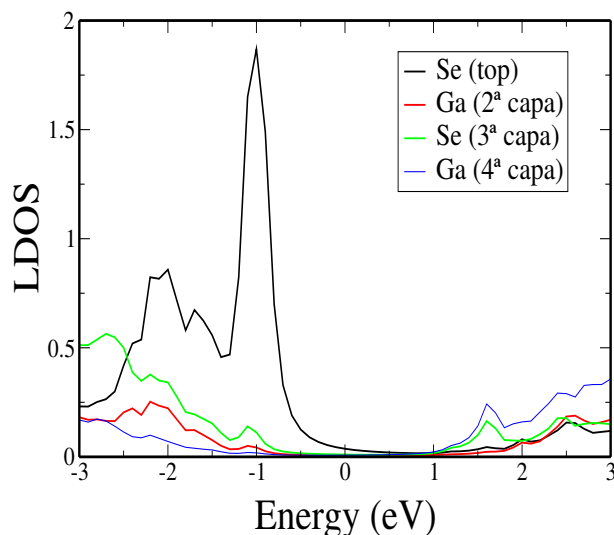


Figura 2.4: Densidad local de estados de la superficie Se-GaAs(100)-2 \times 1.

En primer lugar, pues, comenzamos añadiendo un único átomo extra de metal y buscamos –utilizando Fireball’96– las configuraciones más favorables energéticamente. Para simular que el recubrimiento de la superficie por el metal se hace de forma aleatoria partimos de configuraciones iniciales muy distintas, de modo que contemplemos la mayor parte de las geometrías posibles.

Una vez que hemos llegado a la situación más favorable para cada configuración inicial, y para asegurarnos de que la nueva estructura corresponde a un mínimo estable de energía, aumentamos la temperatura del sistema y dejamos que los átomos se muevan libremente; de este modo simulamos el proceso de *annealing* (calentamiento) y permitimos que los átomos se alejen de las posiciones a las que han llegado tras la relajación del sistema. Cuando consideramos que el desorden que hemos introducido es suficiente, volvemos al proceso de *dynamical quenching* (que explicamos en el capítulo anterior), y buscamos de nuevo la configuración de mínima energía. Aunque en ocasiones la nueva geometría que encontramos tras este proceso tiene una energía igual o incluso algo más alta que la geometría *relajada* antes de introducir la temperatura, normalmente se llega a una configuración más estable.

En el siguiente paso introducimos un segundo átomo de metal por celda unidad de la superficie, partiendo de las geometrías a las que hemos llegado durante la primera fase de la metalización, y repetimos el proceso anterior.

2.3. Metalización con Ga y In: Superficies reactivas.

Ya hemos mencionado que se ha analizado el contacto entre la superficie y los metales Ga, In y Sb. Los resultados de los dos primeros casos aparecen juntos en esta sección, ya que presentan muchas semejanzas. El caso de Sb lo estudiamos en la sección siguiente.

Empezaremos estudiando el depósito de un átomo extra de metal, primero para Ga y luego para In. Posteriormente analizaremos su densidad de estados para encontrar la posición del nivel de Fermi y calcularemos la altura de la barrera Schottky y la anchura del *gap*, tanto el de volumen como el de la intercara correspondiente a cada geometría. Continuaremos añadiendo un segundo átomo de metal en las reconstrucciones ya relajadas y volveremos a repetir el proceso anterior para ambos metales.

2.3.1. Primera etapa: Depósito de un único átomo de metal

Metalización con Ga.

Las figuras 2.5, 2.6, 2.7, 2.8 y 2.9 muestran lo que llamaremos reconstrucciones iniciales –es decir, las geometrías de partida, en cada una de las cuales hemos colocado el átomo extra de metal en un lugar determinado sobre la superficie original– para cinco posiciones diferentes del átomo de Ga ⁴. Una vez que el cálculo de la estructura de mínima energía para cada una de las superficies ha finalizado encontramos que las cinco geometrías iniciales han evolucionado hacia otras tantas reconstrucciones distintas (también mostradas en las figuras anteriores). A continuación resumimos las características más destacadas de cada configuración, antes y después de la *relajación* de las estructuras:

- En la geometría de la figura *i* hemos colocado el adsorbato justamente encima del átomo de Se de la primera capa.

En la reconstrucción ya relajada, la figura *I*, el nuevo átomo de Ga simplemente se desplaza en la dirección perpendicular a la superficie, sin buscar otras posiciones más estables.

- En la figura *ii* hemos colocado el átomo de Ga directamente sobre uno de los átomos de Se de la tercera capa, situándolo en el mismo plano *XZ*

⁴En lo sucesivo denotaremos las configuraciones iniciales por *i*, *ii*, *iii*, ..., y la reconstrucción resultante tras la relajación con Fireball'96 con *I*, *II*, *III*, ... En el análisis de la formación del contacto de GaAs con distintos metales hemos intentado usar la misma letra para configuraciones iniciales similares; es decir, la reconstrucción *i* de Ga/Se-GaAs(100)-2×1 y la reconstrucción *i* de In/Se-GaAs(100)-2×1 son, en general, la misma estructura. Sin embargo, no todas las posiciones de partida de los átomos de metal son equivalentes para unos metales y otros.

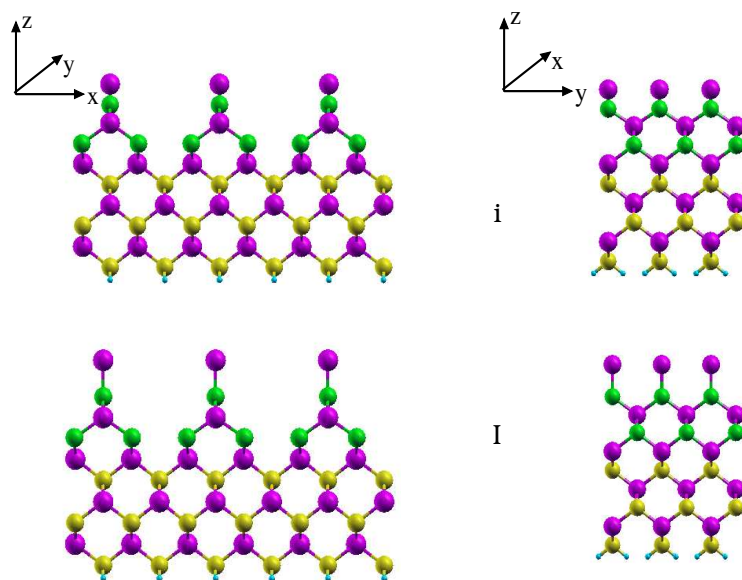


Figura 2.5: Depósito de un átomo de Ga: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *i* y *I*.

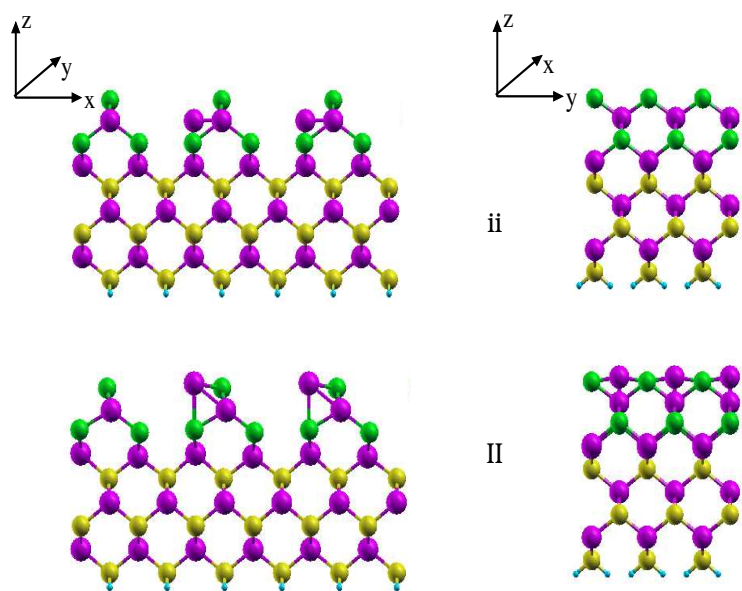


Figura 2.6: Depósito de un átomo de Ga: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *ii* y *II*.

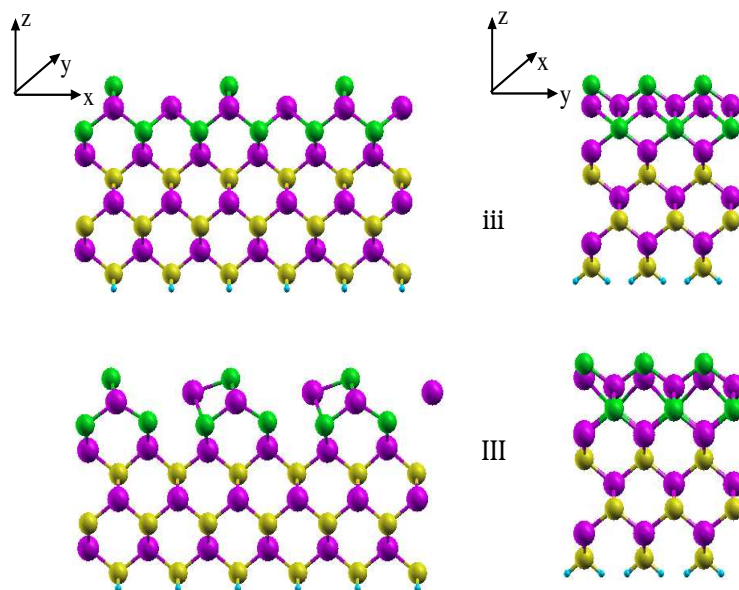


Figura 2.7: Depósito de un átomo de Ga: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *iii* y *III*.

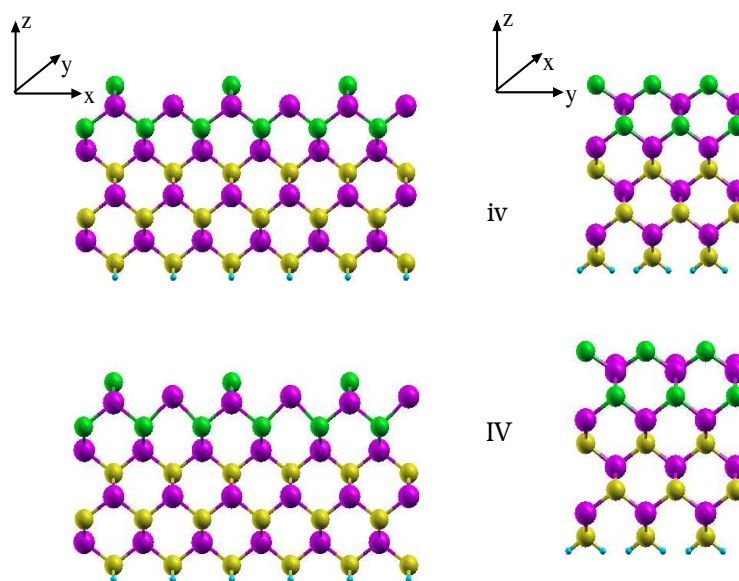


Figura 2.8: Depósito de un átomo de Ga: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *iv* y *IV*.

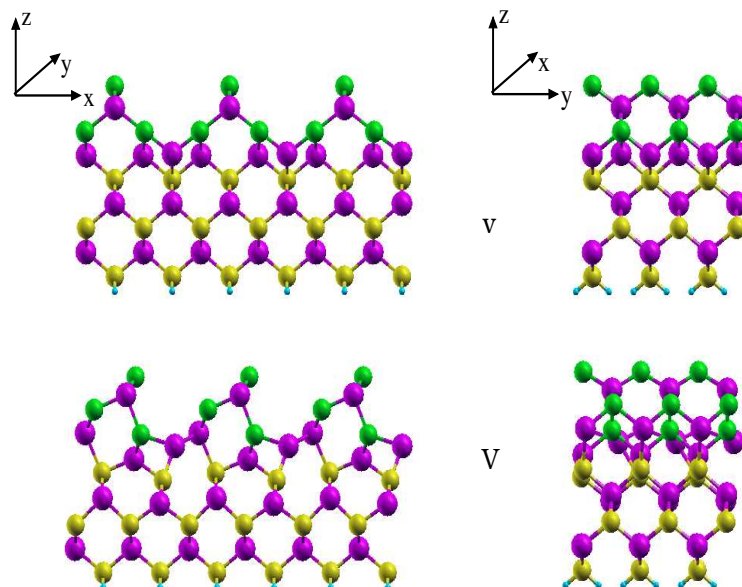


Figura 2.9: Depósito de un átomo de Ga: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones v y V .

(por eso en la vista lateral de la figura no se ve el adsorbato, ya que queda oculto por el átomo de Ga de la segunda capa).

La superficie de mínima energía correspondiente a la configuración ii , la reconstrucción II , muestra cómo el átomo de Ga se ha desplazado en la dirección \hat{z} , alejándose de los átomos de Se y Ga más próximos.

- En la estructura de la figura iii el adsorbato está colocado entre los átomos de Ga de la segunda capa, desplazado una distancia de 2\AA en la dirección \hat{y} .

La reconstrucción III es la configuración más estable que encontramos en nuestras simulaciones, y en ella el adsorbato se acerca a los átomos de Ga y Se de las dos primeras capas, formándose enlaces entre los tres átomos.

- La estructura de la figura iv es muy parecida a la de iii , aunque en esta ocasión no hemos desplazado el adsorbato en la dirección \hat{y} como hacíamos en iii .

Tras la relajación, en la estructura IV , el átomo extra también se ha alejado de sus vecinos desplazándose en la dirección \hat{z} .

- Y, finalmente, el átomo extra de Ga de la figura v se encuentra en la trin-

chera formada por los átomos de Ga de la cuarta fila. Ésta es una configuración poco probable, porque para que el adsorbato llegue a esa posición deberá atravesar una barrera de potencial debida a las fuerzas de repulsión de los átomos vecinos. Sin embargo, tras la relajación, la estructura *v* desemboca en una reconstrucción muy distinta a las de los otros casos, que presenta propiedades electrónicas también muy diferentes, por lo que hemos considerado, por lo tanto, que su análisis resultaba de interés.

La forzada situación de partida del nuevo átomos de Ga provoca un gran cambio en las tres primeras capas del cristal de la estructura *V*: El adsorbato tiende a salir de la trinchera en la que estaba, pero arrastra el átomo de Ga vecino hacia la superficie, provocando en el proceso la inclinación de los átomos de las dos primeras capas y distorsionando fuertemente la superficie.

	I	II	III	IV	V
Ga	1.42 eV	1.61 eV	1.89 eV	1.66 eV	1.72 eV

Tabla 2.1: Energías de quimisorción para las configuraciones de mínima energía en la metalización con un átomo de Ga.

Para comparar adecuadamente las distintas reconstrucciones entre sí hemos calculado la energía de quimisorción de cada estructura. Para ello hallamos la diferencia entre el valor de la energía total de la superficie relajada, que obtenemos en nuestras simulaciones con Fireball'96, y la suma de las energías de la superficie de partida y del átomo de metal aislado (calculadas también de la misma manera). Esta energía que el sistema gana al alcanzar una configuración más estable que la inicial es la energía de quimisorción.

La tabla 2.1 muestra las energías de quimisorción de las reconstrucciones finales tras la adsorción de un átomo de Ga por celda unidad. Como ya habíamos mencionado, la estructura más favorable energéticamente resulta ser la reconstrucción *III*, en la que el nuevo átomo de Ga forma enlaces con los átomos de Se; la estructura *V*, a pesar de su curiosa configuración atómica, muy irregular, también es muy estable. Este resultado se repetirá también en el caso de la metalización con In.

Metalización con In.

Analizamos en esta misma sección la metalización con In, ya que, como hemos mencionado anteriormente, este caso presenta muchas similitudes con el anterior. Empezamos también estudiando la adsorción de un primer átomo de In por celda unidad de la superficie.

Las seis configuraciones iniciales, que se muestran en las figuras 2.10, 2.11, 2.12 y 2.14, son muy similares a las del caso anterior; la única geometría diferente es la *iii*, muy parecida a la *i* pero con el átomo de In no situado directamente sobre el átomo de Se, sino desplazado en el plano XZ .

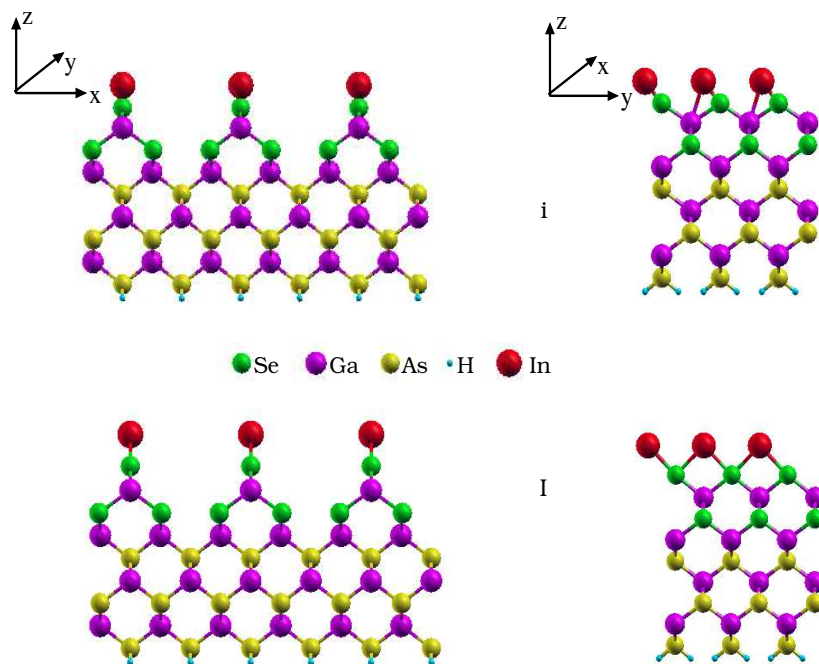


Figura 2.10: Depósito de un átomo de In: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *i* y *I*.

Tras las simulaciones de dinámica molecular encontramos únicamente cuatro reconstrucciones que podamos considerar distintas, y que se muestran junto a las geometrías iniciales:

- La configuración de mínima energía *IV*, a la que llegamos partiendo de la situación *iv* – *a*, es idéntica a la que resulta de la reconstrucción *iv* – *b*; por ese motivo mostramos juntas ambas estructuras en la figura 2.13.
- A su vez, estas superficies son prácticamente idénticas a *III*, aunque esta última es 0.12 eV más estable.

En realidad, *III* y *IV* corresponden a distintos mínimos locales de energía de la *misma* reconstrucción; por lo tanto, de ahora en adelante, de entre esas dos reconstrucciones sólo tomaremos en consideración *III*, ya que es la que corresponde al mínimo de energía el más estable.

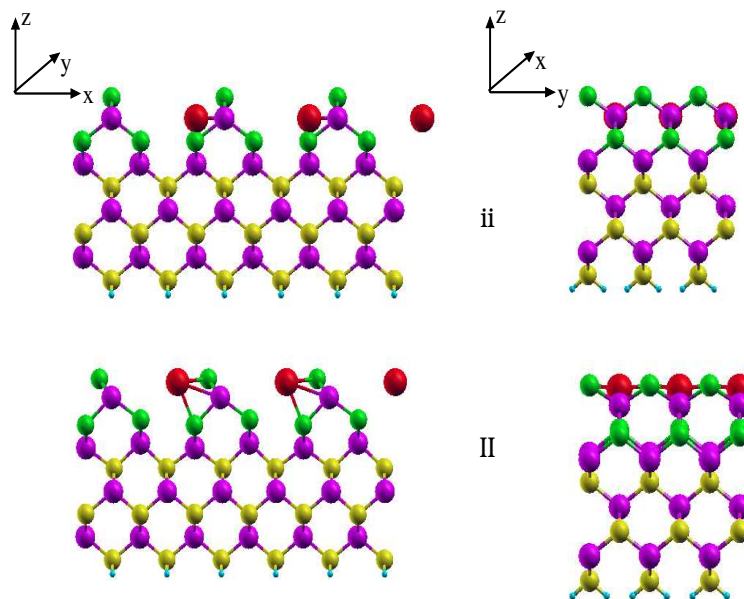


Figura 2.11: Depósito de un átomo de In: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *ii* y *II*.

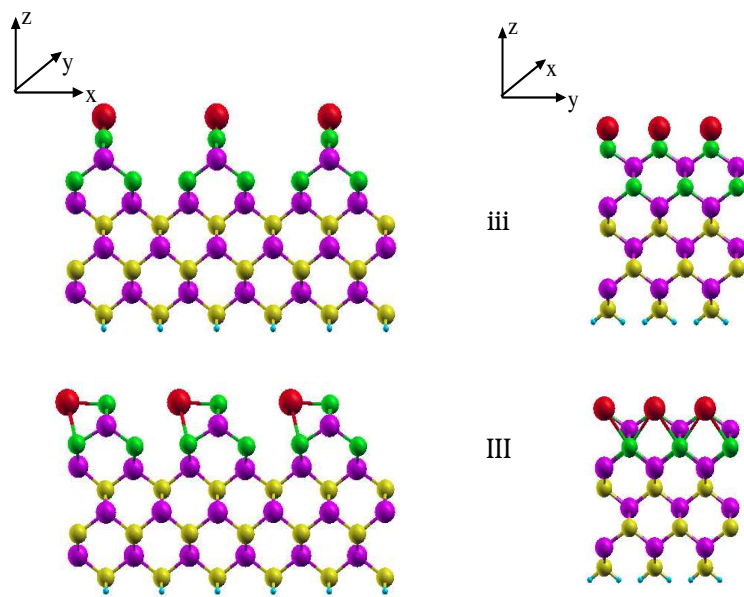


Figura 2.12: Depósito de un átomo de In: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *iii* y *III*.

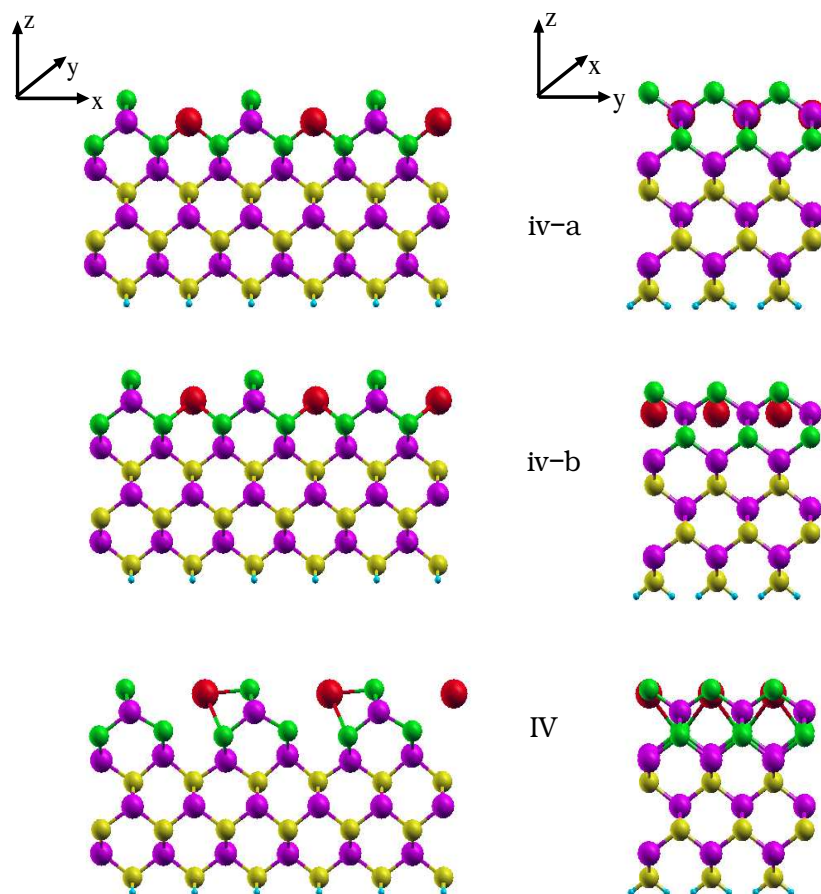


Figura 2.13: Depósito de un átomo de In: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *iv-a*, *iv-b* y *IV* (las reconstrucciones relajadas de *iv-a* y *iv-b* coinciden).

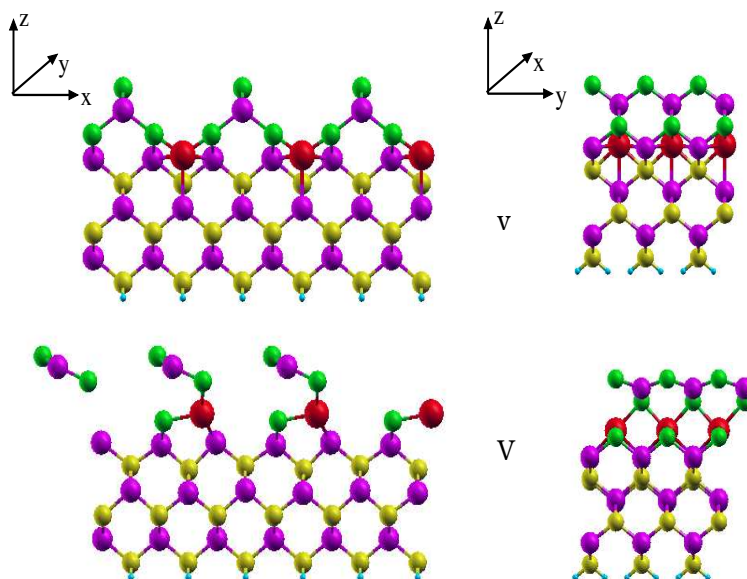


Figura 2.14: Depósito de un átomo de In: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *v* y *V*.

Las energías de quimisorción de las geometrías finales se recogen en la tabla 2.2. Así, encontramos que las reconstrucciones más estables son *III* (que, como ya hemos dicho, corresponde a un mínimo local más estable que *IV*) y *V*; en esta última, el adsorbato desplaza a uno de los átomos de Se de la tercera capa, y se produce un intercambio entre el átomo de In y el átomo de Se, que da lugar a una reconstrucción muy irregular, al igual que sucedía en el caso de la metalización con Ga. Para los contactos con Ga, las estructuras más favorables energéticamente eran *III* (similar a *IV* para In) y *V*. En este caso, la nueva configuración propuesta, *III*, resulta ser la más estable, debido a que la posición del adsorbato le facilita saturar todos sus enlaces libres. Ya hemos visto, sin embargo, que *III* y *IV* corresponden en realidad a la misma reconstrucción, así que para In encontramos que las geometrías más estables son similares a las que obtuvimos para Ga.

Por lo tanto, tras depositar sobre la superficie GaAs(100) un único átomo de Ga o In encontramos para ambos metales principalmente dos tipos de reconstrucciones:

- La estructura de tipo *V*, que se caracteriza por una intercara metal-semiconductor muy irregular, y que en el caso de la metalización con In conlleva el intercambio del adsorbato con uno de los átomos de Se que pasivan la superficie,

	I	II	III	IV	V
In	1.63 eV	1.87 eV	2.18 eV	2.06 eV	1.95 eV

Tabla 2.2: Energías de quimisorción para las configuraciones de mínima energía en la metalización con un átomo de In.

destruyendo en el proceso la pasivación de la superficie original.

- Y las estructuras de tipo *III*, en las que el metal añadido tiende a formar enlaces con los átomos de Se de la primera y tercera capas; en estas estructuras el adsorbato no se mezcla con el resto de los átomos, y se mantiene la forma inicial de la superficie.

En la tabla 2.3 comparamos las energías de quimisorción para las distintas intercaras que hemos encontrado para ambos metales.

	I	II	III	IV	V
Ga	1.42 eV	1.61 eV	1.89 eV	1.66 eV	1.72 eV
In	1.63 eV	1.87 eV	2.18 eV	2.06 eV	1.95 eV

Tabla 2.3: Energías de quimisorción para las configuraciones de mínima energía en la metalización con un átomo de Ga y de In.

2.3.2. Análisis de la densidad de estados

El siguiente paso en el estudio de la formación de la barrera Schottky es el análisis de la densidad de estados de las estructuras más características. Esto nos permitirá situar el nivel de Fermi de cada intercara con respecto a su *gap*, y calcular la altura de la barrera en cada caso.

Para cada geometría analizada hemos representado la LDOS de los átomos más relevantes de la intercara: el adsorbato, el átomo de Se de la primera capa de la geometría inicial, y el átomo de Ga de la segunda capa, que en la reconstrucción de partida se encuentra unido a los tres átomos de Se. El cero de energías corresponde al nivel de Fermi de cada geometría, y la flecha indica dónde está situado el *gap* de volumen de cada reconstrucción. Para calcular este *gap* hemos analizado la LDOS de los átomos de As y Ga de la séptima y octava capas, respectivamente, donde el sistema habrá recobrado las propiedades de volumen. En la figura 2.15 mostramos, a modo de ejemplo, la LDOS de dichos átomos para la reconstrucción que hemos llamado *I*, correspondiente a la metalización con un solo adsorbato de Ga. Como se puede ver, el *gap* está limpio de estados, y la superficie presenta un claro carácter semiconductor.

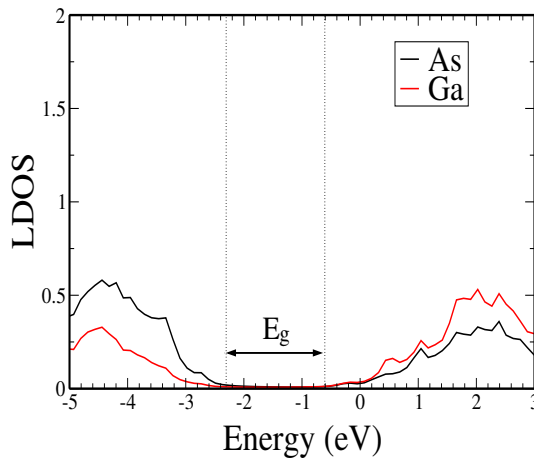


Figura 2.15: Densidad local de estados de los átomos de As y Ga de las capas séptima y octava, respectivamente (densidad de volumen) correspondientes a la intercara de la geometría *I* de la figura 2.5.

Análisis de la densidad de estados: Metalización con Ga

Hemos escogido centrarnos en tres casos muy distintos: *III*, porque es la reconstrucción más estable; *V*, que es también muy estable, y resulta además de interés debido a que se trata de una reconstrucción muy distinta a las otras; y *I*, porque, siendo la menos favorable energéticamente (también en el caso del In), podría presentar alguna diferencia significativa respecto a las demás.

En la figura 2.16 hemos representado la densidad local de estados (LDOS) de Ga de la segunda capa, que en las reconstrucciones de partida se encuentra unido a los tres átomos de Se (Ga).

En todas las estructuras las mayores contribuciones a la densidad de estados provienen del adsorbato y del átomo de Se. Encontramos dos comportamientos diferentes:

- En los casos de las geometrías *III* y *I*, a pesar de que el adsorbato ocupa posiciones muy distintas, y de que una de ellas resulta ser la más favorable energéticamente y la otra la menos –la diferencia entre sus energías de quimisorción es de 0.47 eV–, la LDOS muestra un *gap* de energía que coincide prácticamente con el *gap* de energía del semiconductor. En estas reconstrucciones el átomo de metal añadido induce una densidad de estados (la mencionada IDIS de la sección 2.1.1) alrededor del fondo de la banda de conducción, que sitúa el nivel de Fermi en la parte superior del *gap*

del semiconductor ⁵. Se forma así un contacto óhmico entre el metal y el semiconductor, manteniendo éste su identidad inicial.

- Sin embargo, la LDOS de la reconstrucción *V*, en la que la estructura pasivada original ha sufrido tras el contacto una modificación considerable, presenta un aspecto muy diferente: La IDIS inducida por el átomo de Ga adsorbido no aparece en el fondo de la banda de conducción, sino que ocupa el *gap* del semiconductor, situando el nivel de Fermi hacia la mitad del mismo.

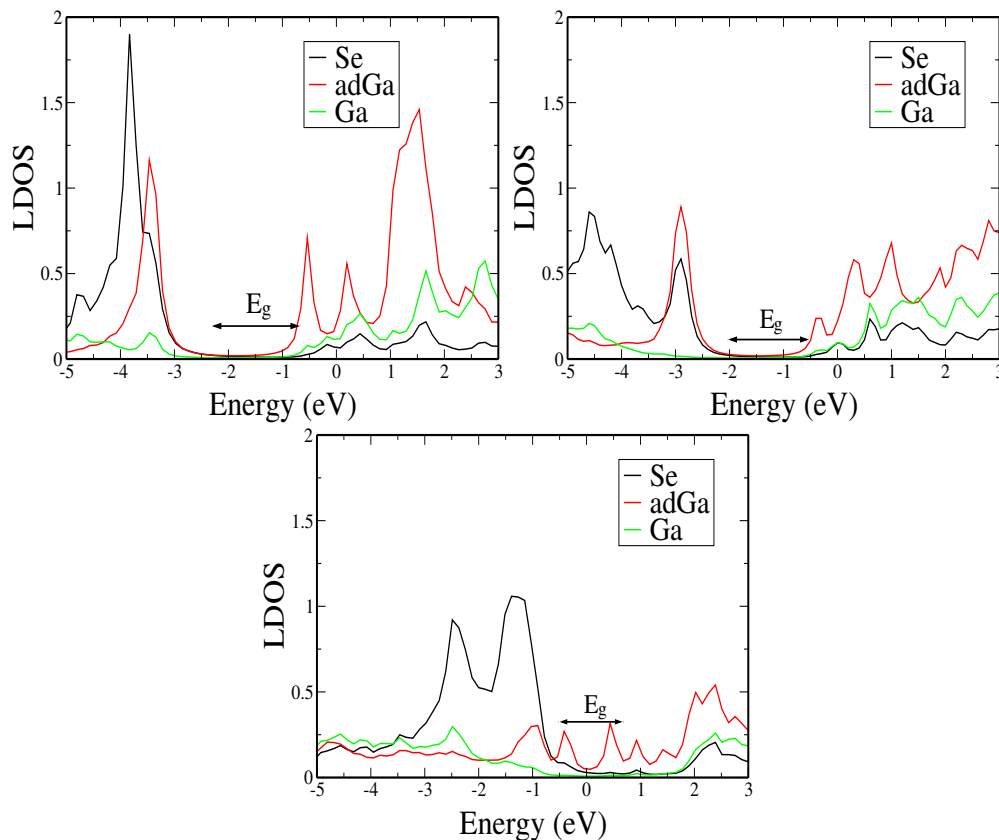


Figura 2.16: Metalización con Ga: Densidad de estados de las reconstrucciones *I*, *III*, y *V*.

⁵En nuestros cálculos el nivel de Fermi aparece un poco por encima del *gap*, pero esto es debido a que estamos utilizando un slab finito. Para un semiconductor semi-infinito esperamos que el nivel de Fermi se encontrará situado en el fondo de la banda de conducción del semiconductor.

Encontramos aquí la primera evidencia de la importancia de la pasivación en la formación de la barrera Schottky: En los casos *III* y *I*, en los que la geometría de la intercara ha mantenido la pasivación original, el nivel de Fermi se encuentra anclado en el fondo de la banda de conducción, y se produce un contacto óhmico entre el metal y el semiconductor. En el caso *V*, en cambio, encontramos que, al igual que sucede en los contactos de metales con superficies limpias (sin pasivar), el nivel de Fermi se sitúa en torno a la mitad del *gap*.

Análisis de la densidad de estados: Metalización con In

A continuación haremos el análisis de la LDOS de algunas de las estructuras que hemos encontrado para la metalización con In. En ese caso estudiaremos únicamente las geometrías más estables, *III* y *V*.

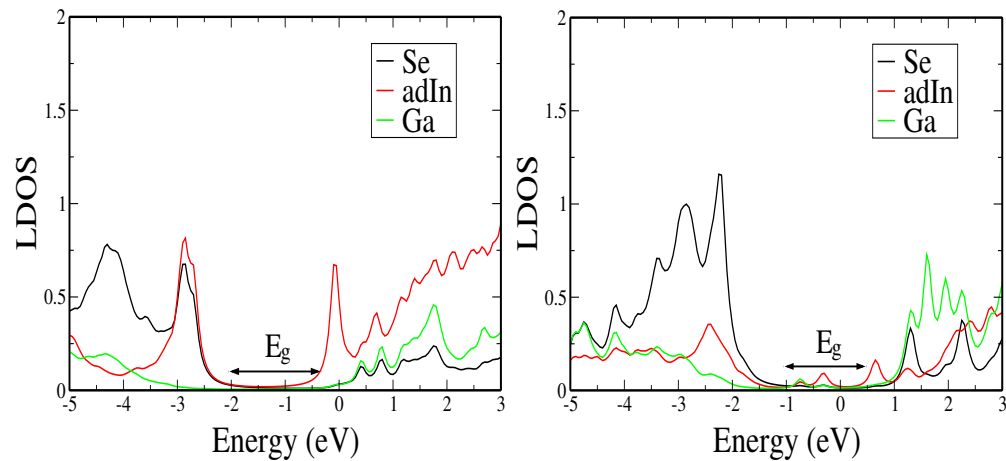


Figura 2.17: Metalización con In: Densidad de estados de las reconstrucciones *III* y *V*.

En esta primera etapa de la metalización volvemos a tener dos comportamientos muy distintos de la DOS, dependiendo también de la geometría de la intercara. En la figura 2.17 hemos representado, como en el caso anterior, la LDOS del adsorbato, del átomo de Se de la primera capa y del átomo de Ga de la segunda para las configuraciones de mínima energía *V* y *III*.

Al igual que sucedía para Ga, la mayor contribución a la DOS proviene del adsorbato. En el caso de la reconstrucción más estable, *III*, la IDIS inducida por el átomo de In, localizada en el fondo de la banda de conducción, es la responsable del anclaje del nivel de Fermi en la parte superior del *gap* de energía del semiconductor. El *gap* de la intercara coincide con el de volumen, manteniéndose el carácter semiconductor del sistema. Es decir, que también para el contacto con In la estructura más favorable es aquella en la que se mantiene la pasivación de

la superficie inicial durante la metalización, lo que resulta en un contacto óhmico entre el metal y la superficie pasivada.

El análisis de la LDOS de la intercara de la reconstrucción V , en la que el proceso de intercambio entre el adsorbato y un Se ha destruido la pasivación del sistema, nos muestra un comportamiento muy diferente, como ya sucedía en el caso del Ga. Para esta intercara el nivel de Fermi se sitúa hacia la mitad del gap, y la barrera Schottky es muy similar a la que encontraríamos en la metalización de una superficie limpia.

Podemos, por tanto, concluir, que la adsorción un único átomo de Ga o In da lugar a diferencias sustanciales en la densidad de estados de las superficies, y que las propiedades electrónicas del contacto dependen, por tanto, de manera crítica, de la configuración atómica de la intercara metal-semiconductor.

2.3.3. Segunda etapa: Depósito de un segundo átomo de metal

Para comprobar si la posición del nivel de Fermi ha quedado fijada definitivamente tras depositar un solo átomo de metal, hemos continuado el análisis de la formación de la barrera Schottky añadiendo un segundo átomo en las reconstrucciones ya relajadas.

Metalización con Ga.

Partiendo de las estructuras obtenidas en la etapa anterior añadimos un segundo átomo de Ga por celda unidad de la superficie. Las configuraciones de partida pueden verse en las figuras 2.18, 2.19, 2.20, 2.21, y 2.22:

- En la figura i hemos partido de la estructura I encontrada en la primera etapa, y hemos colocado el adsorbato entre los dos átomos de Se de la tercera capa.
- La geometría $ii - a$ es similar a la reconstrucción i pero partiendo en este caso de la geometría II del caso anterior.
- En la reconstrucción iii el nuevo átomo de Ga está a la izquierda del primer adsorbato en III .
- El segundo átomo de Ga extra de la reconstrucción iv se ha colocado directamente encima del primer adsorbato de la figura IV de la primera etapa.
- En la figura v el nuevo átomo se ha situado aproximadamente sobre el primer Ga añadido en la figura V del caso anterior,

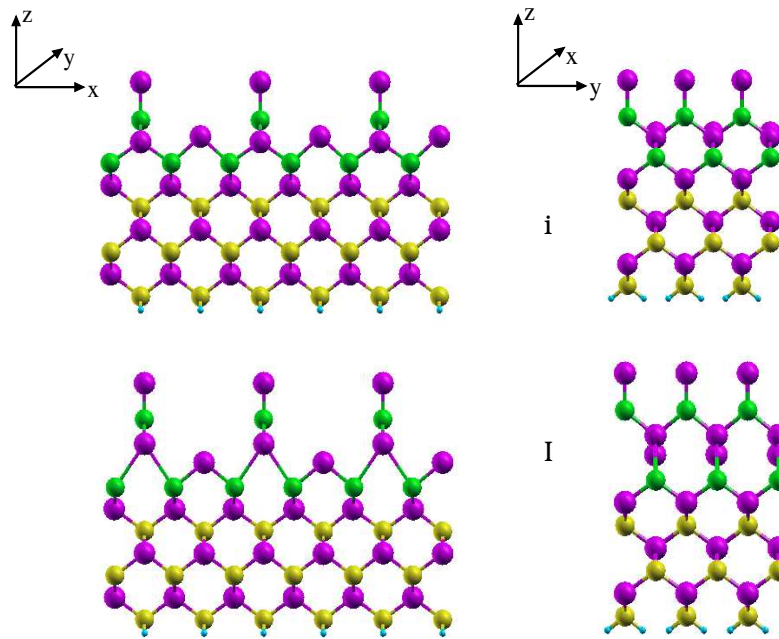


Figura 2.18: Depósito de dos átomos de Ga: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *i* y *I*.

- Y, por último, la geometría *ii-b* es similar a la *iv* pero colocando el nuevo átomo de Ga a la izquierda del anterior adsorbato.

Tenemos, por lo tanto, seis reconstrucciones iniciales distintas para el caso del recubrimiento con dos átomos extra de Ga por celda unidad de la superficie.

Las estructuras que encontramos después de la relajación (es decir, las geometrías correspondientes a mínimos de la energía), pueden verse también en las figuras anteriores. *ii-a* y *ii-b* llegan a la misma configuración de mínima energía *II*, por lo que el número de reconstrucciones diferentes que corresponden a un mínimo local se ha reducido a cinco.

En este caso hemos calculado la energía de quimisorción como la diferencia entre la energía total de cada una de las estructuras relajadas y la suma de la energía de la superficie de partida Se-GaAs(100)- 2×1 y el doble de la energía del átomo de metal libre. La tabla 2.4 recoge las energías de quimisorción para todas las estructuras. Las más estables son las configuraciones *II* y *V*. Estas superficies, a pesar de las más favorables energéticamente, son, al igual que sucedía para el depósito de un único átomo de Ga, muy diferentes entre sí:

- En el caso de la *II*, los átomos de Se de la tercera capa de la superficie original siguen estando unidos a los átomos de Ga de la cuarta capa; sobre ellos encontramos ahora una nueva capa formada por tres átomos de Ga

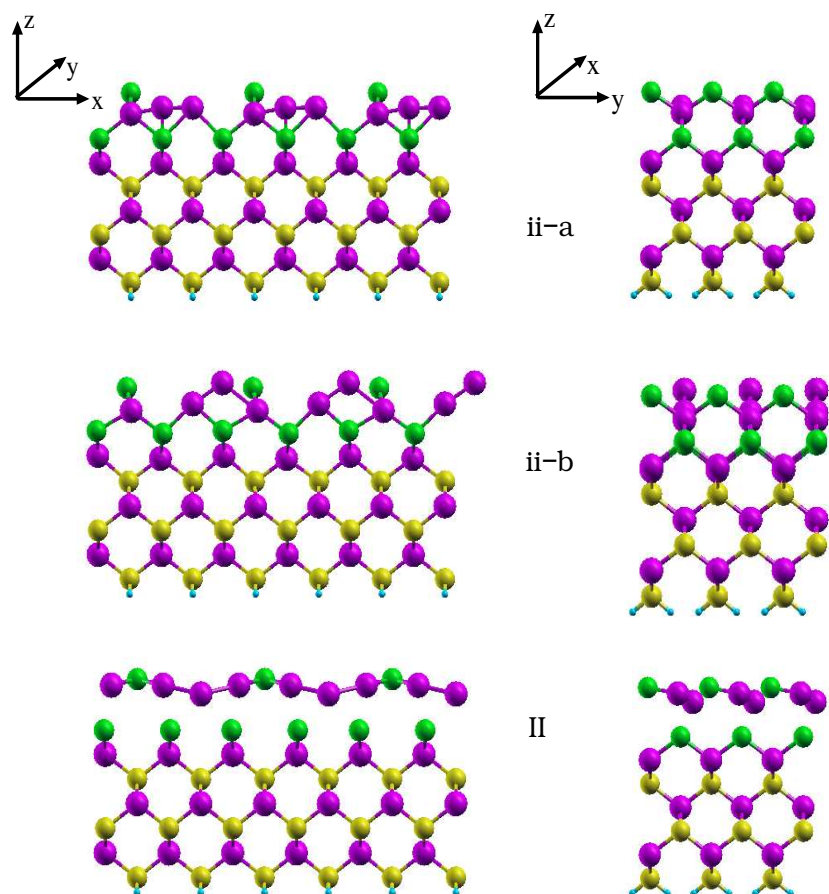


Figura 2.19: Depósito de dos átomos de Ga: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *ii - a*, *ii - b* y *II*.

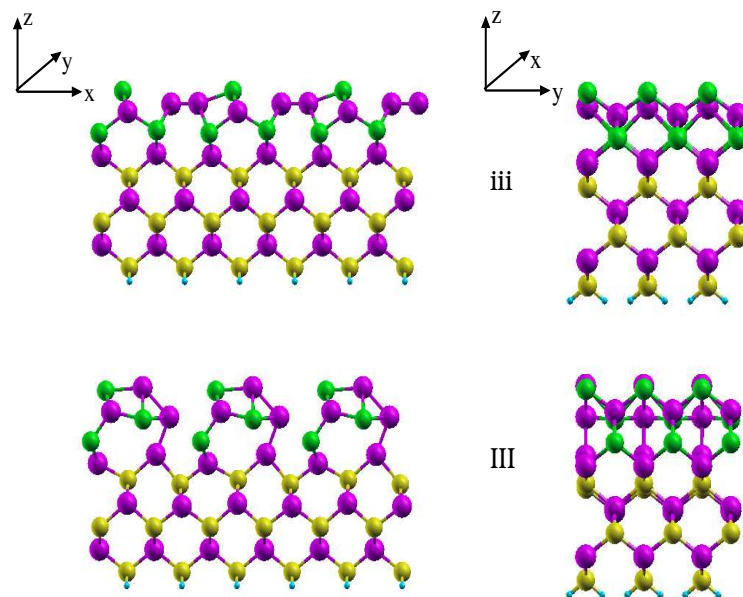


Figura 2.20: Depósito de dos átomos de Ga: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *iii* y III.

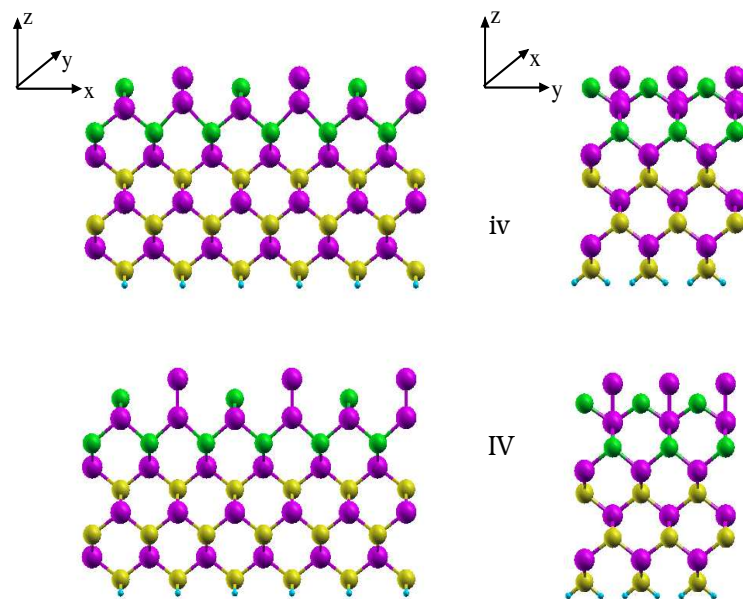


Figura 2.21: Depósito de dos átomos de Ga: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *iv* y IV.

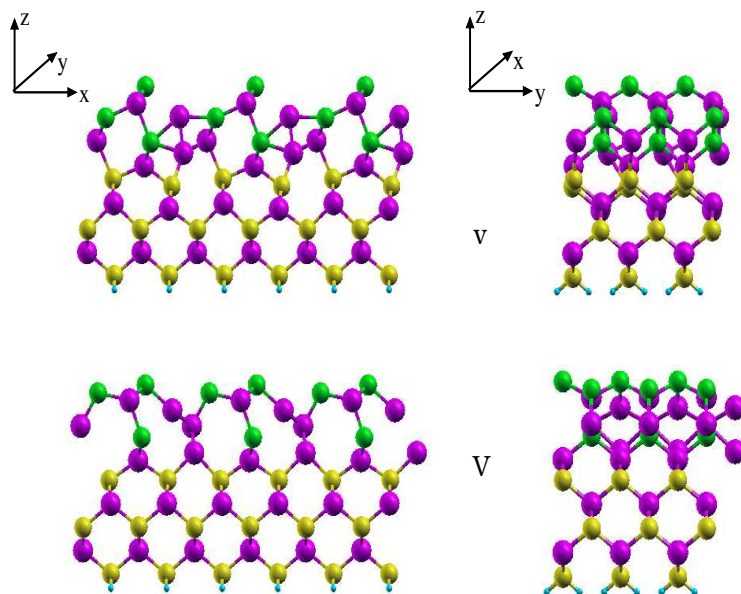


Figura 2.22: Depósito de dos átomos de Ga: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones v y V .

	I	II	III	IV	V
Ga (por átomo)	1.69 eV	2.57 eV	2.52 eV	1.54 eV	2.98 eV

Tabla 2.4: Energías de quimisorción para las configuraciones de mínima energía en la metalización con dos átomos de Ga.

y uno de Se por celda unidad de la superficie. Esta geometría presenta una modificación sustancial de la superficie original, ya que los dos nuevos átomos de Ga forman con los átomos de Se y Ga de la primera y segunda capas de la estructura pasivada una nueva, casi completamente plana.

- Sin embargo, en la estructura V se ha producido un proceso de intercambio del mismo tipo del que encontrábamos para la reconstrucción V de la adsorción de un único átomo de In; en este proceso, uno de los dos átomos de Se de la tercera capa de la superficie de partida ha sido sustituido por un átomo de Ga; de este modo en esta reconstrucción aparece una capa muy irregular formada por dos átomos de Ga y dos de Se. Ésta es, de nuevo, la estructura más favorable energéticamente.

Metalización con In.

Para continuar el análisis de la metalización añadimos un nuevo átomo de In sobre las estructuras más estables y volvemos a buscar las geometrías óptimas de las intercaras metal-semiconductor, esto es, las configuraciones de mínima energía, partiendo de seis configuraciones iniciales distintas, recogidas en las figuras 2.23, 2.24 y 2.25.

Las geometrías a las que llegamos después de la relajación pueden verse también en esas figuras. Al igual que sucedía en la primera etapa de la metalización con In, varias de las estructuras finales son idénticas, así que podemos considerar que sólo tenemos tres configuraciones no equivalentes que correspondan a mínimos locales; éste es el caso de $i - a$, que resulta ser la misma estructura que $i - b$ y $i - c$, y de $ii - a$, que es idéntica a $ii - b$. Las energías de quimisorción de estas estructuras se recogen en la tabla 2.5. Sus características más destacadas son:

- En las geometrías *I* y *II* se mantiene la capa pasivante de la superficie inicial. Ambas estructuras son muy parecidas –de hecho sus energías de quimisorción coinciden–. Curiosamente, no hemos conseguido recuperar, partiendo de ninguna de las geometrías propuestas inicialmente, una intercara similar a la de la reconstrucción *II* de la figura 2.19, en la que los dos adsorbatos se unen a un átomo de Se para formar una capa completamente plana.
- Sin embargo, en la reconstrucción *III* se mantiene el intercambio de uno de los adsorbatos con un átomo de Se que ya encontrábamos en la geometría de la que procede (la estructura *V* para un solo adsorbato); este intercambio, destruye, además, la pasivación de la estructura. Ésta es, también en este caso, la configuración más estable, aunque por una diferencia muy pequeña (sólo 0.16 eV), bastante menor que la que encontramos entre las dos estructuras más estables en el caso de la metalización con Ga (0.41 eV).

Por lo tanto, como configuraciones óptimas para la adsorción de dos átomos de Ga e In siguen predominando los dos tipos de estructuras características del recubrimiento con un único adsorbato, aunque en este caso las más estables son siempre aquellas en las que se ha destruido la pasivación de la estructura original.

En la tabla 2.6 recogemos las energías de quimisorción de las estructuras analizadas en la metalización con dos átomos de metal para Ga e In.

	I	II	III
In (por átomo)	2.32 eV	2.32 eV	2.48 eV

Tabla 2.5: Energías de quimisorción para las configuraciones de mínima energía en la metalización con dos átomos de In.

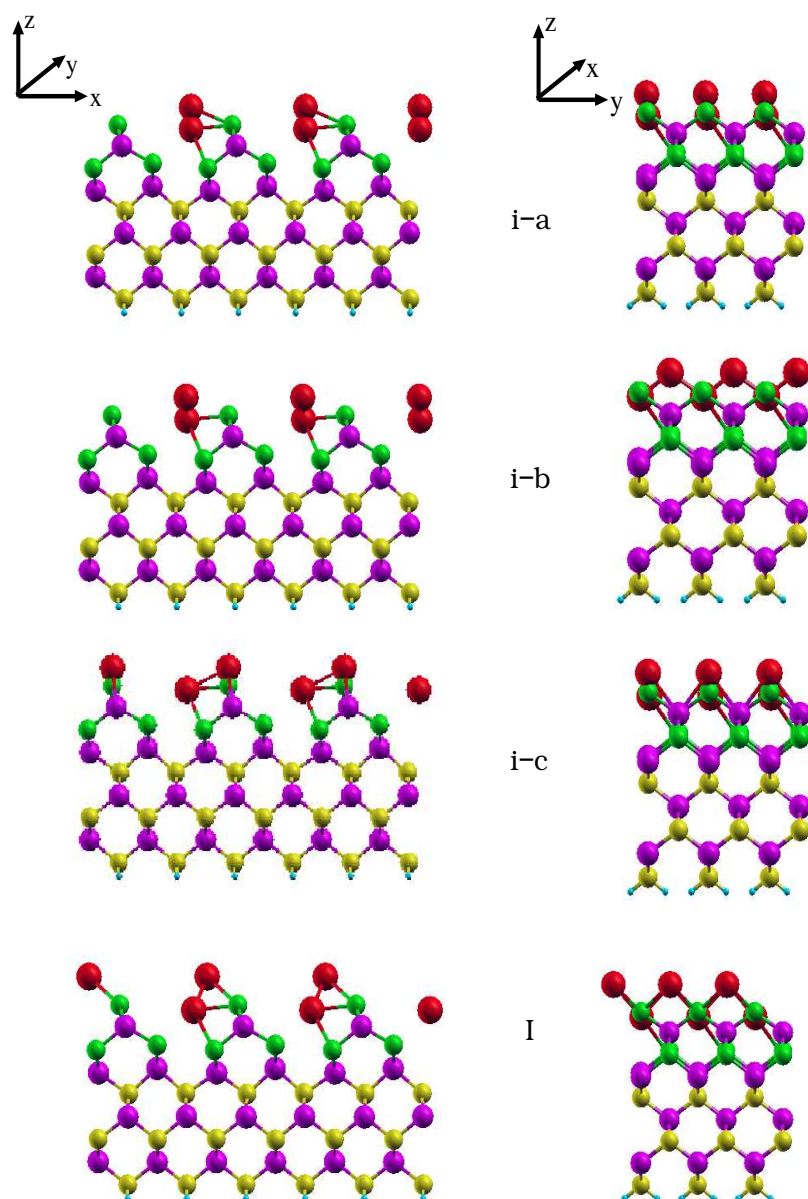


Figura 2.23: Depósito de dos átomos de In: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *i-a*, *i-b*, *i-c* y *I*.

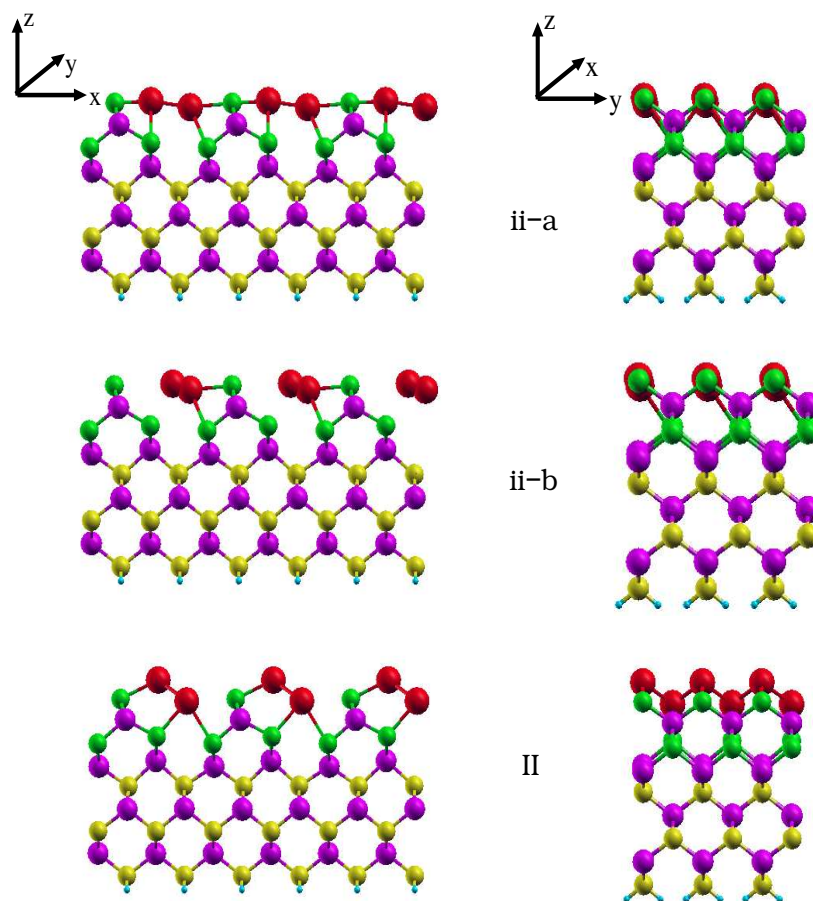


Figura 2.24: Depósito de dos átomos de In: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *ii - a*, *ii - b* y *II*.

	I	II	III	IV	V
Ga (por átomo)	1.69 eV	2.57 eV	2.52 eV	1.54 eV	2.98 eV
In (por átomo)	2.32 eV	2.32 eV	2.48 eV	—	—

Tabla 2.6: Energías de quimisorción para las configuraciones de mínima energía en la metalización con dos átomos de Ga y de In.

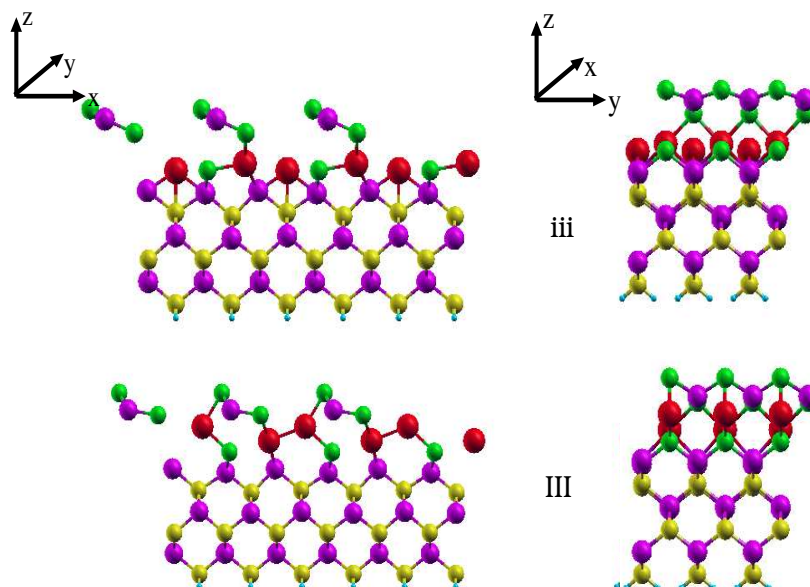


Figura 2.25: Depósito de dos átomos de In: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones v y V .

2.3.4. Análisis de la densidad de estados.

Después de obtener las geometrías más favorables, calculamos la barrera Schottky mediante el análisis de su DOS.

Metalización con Ga.

Ya hemos visto que tras la relajación de las distintas reconstrucciones iniciales encontramos de nuevo dos tipos de geometrías para la intercara metal-semiconductor, caracterizadas por las configuraciones II y V . Pero, ¿cómo afectan estas distribuciones tan distintas de los átomos a la naturaleza del sistema? En la metalización con un solo átomo vimos cómo la densidad de estados dependía en gran medida de la geometría particular de la estructura. En general, es sabido que la metalización con muy pocos átomos es suficiente para llevar el nivel de Fermi a su posición final, y que añadir más capas de metal no altera sustancialmente esta posición. Veamos ahora si encontramos algún cambio con respecto al caso anterior analizando la densidad de estados de los átomos situados en las capas superiores.

En la figura 2.26 podemos ver las densidades de estado de las dos superficies más estables que hemos encontrado en las simulaciones de dinámica molecular. Al igual que sucedía cuando en una primera etapa depositábamos un único átomo

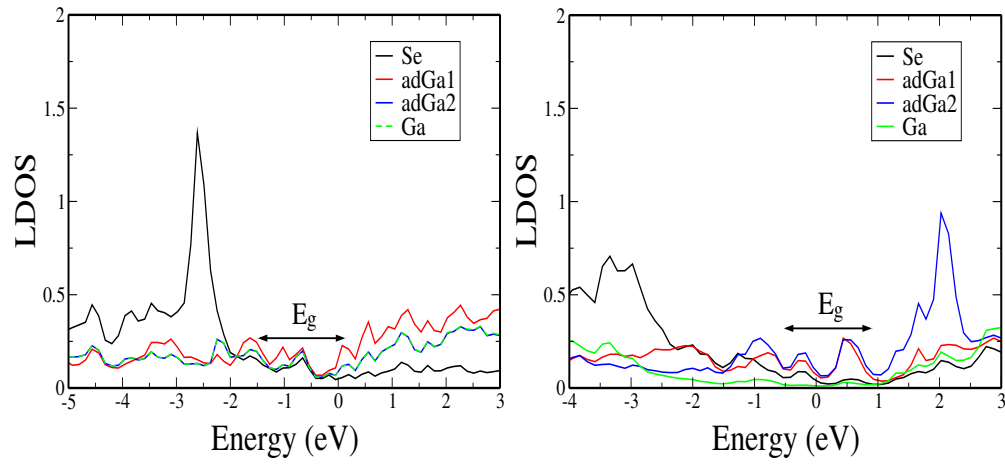


Figura 2.26: Densidad de estados de las reconstrucciones II y V.

de Ga por celda unidad, el sistema presenta comportamientos muy diferentes según la geometría de la intercara metal-semiconductor:

- En el caso de la geometría II, en la que se mantiene la pasivación de la estructura original, la densidad de estados es muy parecida a las de las dos últimas gráficas de la figura 2.16 ⁶: El nivel de Fermi se encuentra localizado prácticamente en la parte superior del *gap* del semiconductor, y se forma un contacto óhmico entre el semiconductor y el metal. En este caso no se mantiene de forma tan clara la naturaleza semiconductora de la superficie original.
- Pero para la reconstrucción más estable, V, la situación vuelve a ser muy diferente: En este caso, en el que la capa superficial de Se ha sido sustituida por una capa $\text{Se}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$, el nivel de Fermi está localizado alrededor de la mitad del *gap*, de forma muy similar a lo que sucede para superficies limpias de GaAs. Concretamente, la altura de la barrera Schottky para esta reconstrucción es de $\approx 0,6$ eV para un *gap* de $\approx 1,7$ eV. En el trabajo publicado por R. Rincón *et al* ([65]), en el que se analiza la metalización por K de la superficie GaAs(100)- 2×4 rica en As pasivada con distintas especies atómicas se encontró una barrera Schottky de $\approx 0,5$ eV para un *gap* de $\approx 1,5$ eV, lo que corrobora nuestros resultados.

⁶Debido a las posiciones casi simétricas de los dos átomos de Ga adsorbidos su LDOS es prácticamente la misma.

Metalización con In.

Analizamos la LDOS de la estructuras más estable, *III*, así como de la estructura *II*, que es muy similar a *I*. Dado que las configuraciones de mínima energía que hemos encontrado son bastante parecidas a las que hemos obtenido al estudiar la metalización con Ga, también esperamos encontrar resultados similares al analizar el efecto del nuevo adsorbato en la LDOS del sistema.

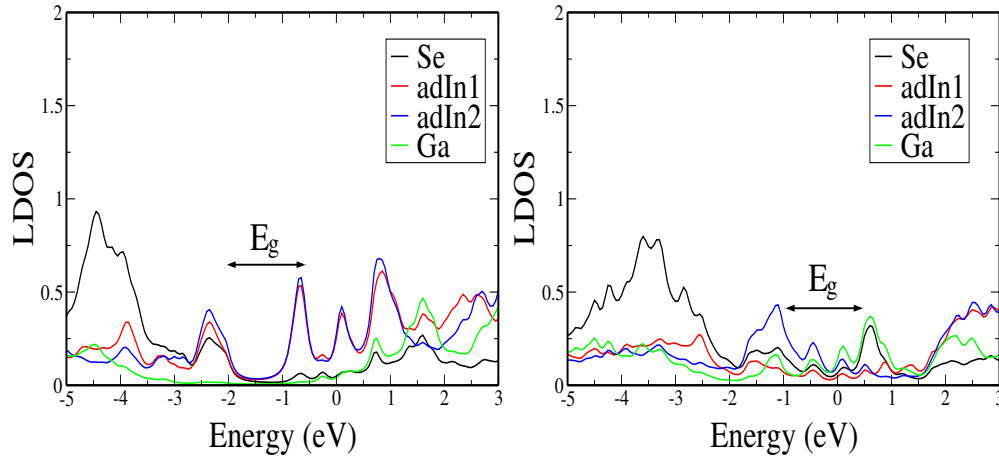


Figura 2.27: Densidad de estados de las reconstrucciones *II* y *III*.

- Efectivamente, encontramos que se produce un contacto óhmico entre el metal y el semiconductor en la intercara *II*, en la que los átomos de metal adsorbidos no destruyen la pasivación inicial.
- Sin embargo, para la superficie *III*, en la que los átomos de Se han sido desplazados de sus posiciones iniciales por el In, el nivel de Fermi se sitúa en torno al *mid-gap*, como era de esperar. En este caso la altura de la barrera es de $\approx 0,5$ eV para un gap de $\approx 1,4$ eV.

2.4. Metalización con Sb.

Ya hemos anticipado que el comportamiento de este metal en el contacto con la superficie será muy diferente al encontrado para Ga e In. Las diferencias serán mayores al añadir un segundo adsorbato a la celda unidad. Comenzamos sin embargo, el estudio del contacto entre S y la superficie Se-GaAs(100)- 2×1 de la manera usual, añadiendo un único átomo de metal por celda unidad de la superficie.

2.4.1. Primera etapa: Depósito de un único átomo de metal

De nuestra selección de configuraciones iniciales eliminamos la reconstrucción de tipo $iv - b$ del caso del In, ya que hemos visto que suele desembocar en una geometría idéntica a la que se obtiene partiendo de otras reconstrucciones. Por lo tanto, tenemos cinco configuraciones iniciales, muy parecidas a aquellas de las que partíamos en los casos anteriores.

Tras la relajación encontramos que el número de reconstrucciones no equivalentes se reduce a tres, ya que $i - a$, $i - b$ y $i - c$ dan lugar a estructuras similares. Pero empezamos a encontrar algunas diferencias con respecto a los metales estudiados anteriormente. Las energías de quimisorción de las estructuras se muestran en la tabla 2.7, y merece la pena destacar alguna de sus peculiaridades:

- La geometría más estable, I , prácticamente no muestra signos de perturbación debida a la interacción con el metal. El adsorbato ha formado enlaces con el átomo de Se de la capa superior, al igual que sucedía para las reconstrucciones del tipo III en la metalización con Ga e In.
- La reconstrucción II presenta una característica interesante: El átomo de Sb se ha colocado entre el átomo de Ga de la segunda capa y el átomo de Se de la tercera, creando una superficie más o menos plana. Esto nos había sucedido en una de las estructuras en las que introducíamos un segundo átomo de Ga (geometría II), pero no habíamos encontrado nada parecido en la primera fase de las simulaciones, en la que sólo añadíamos un átomo extra de metal. La intercara II es la configuración menos estable de entre todas las reconstrucciones de mínima energía, con una diferencia de 0.21 eV respecto a I , que es la más favorable energéticamente.
- Además, en el caso de la reconstrucción III , el adsorbato ha sido expulsado de la trinchera en la que lo habíamos colocado inicialmente, en vez de intercambiarse con alguno de los átomos de la tercera o cuarta capa, como sucedía para el Ga y el In. Esto resulta en una estructura también muy irregular, que es la segunda reconstrucción más estable.

Ya que no hay una gran diferencia entre las energías de quimisorción de las tres reconstrucciones (recordemos que la diferencia en energía entre la estructura más probable y la menos es 0.21 eV, frente a 0.47 e para Ga y 0.55 eV para In), hemos analizado la LDOS de todas las estructuras.

	I	II	III
Sb	3.44 eV	3.23 eV	3.32 eV

Tabla 2.7: Energías de quimisorción para las configuraciones de mínima energía en la metalización con un átomo de Sb.

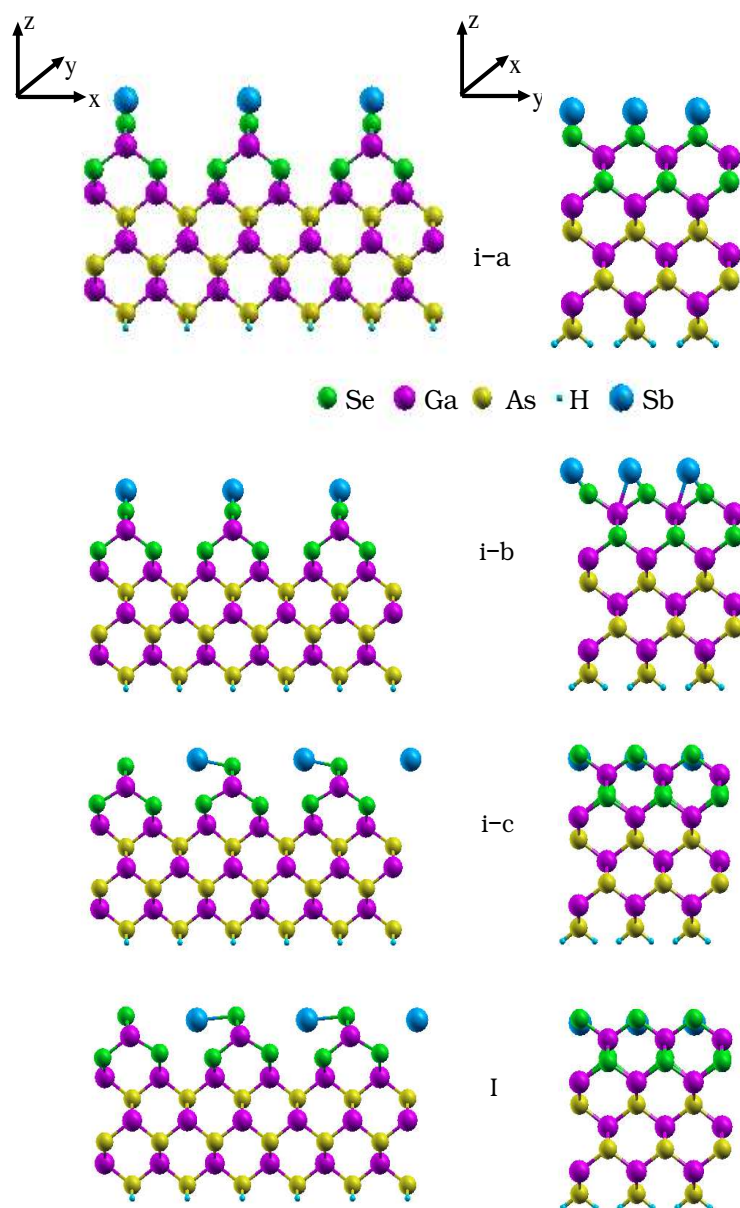


Figura 2.28: Depósito de un átomo de Sb: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *i-a*, *i-b*, *i-c* y *I*.

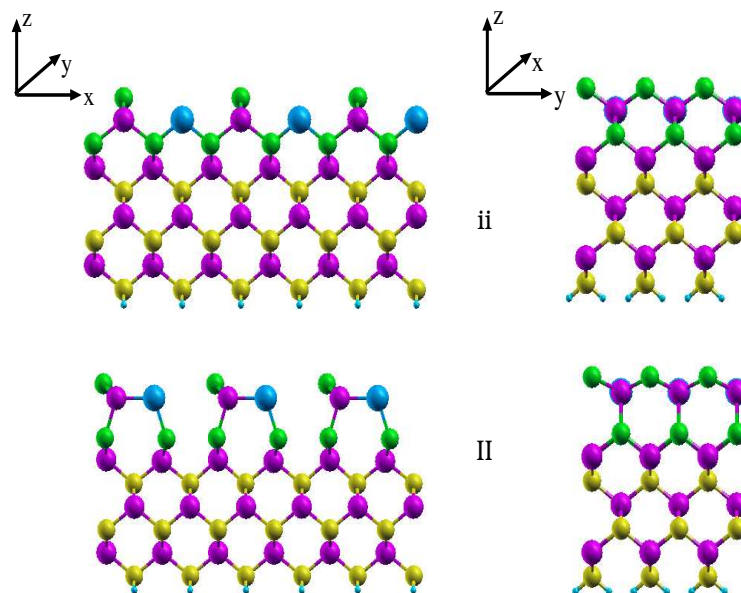


Figura 2.29: Depósito de un átomo de Sb: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *ii* y *II*.

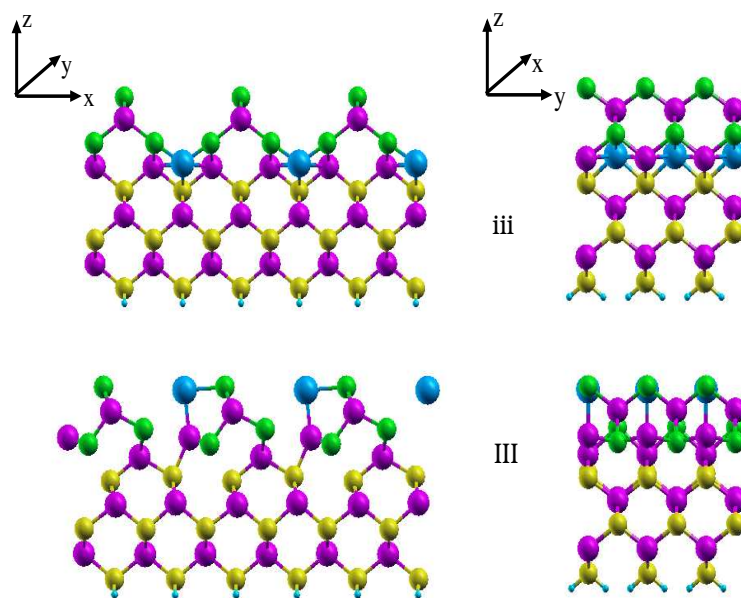


Figura 2.30: Depósito de un átomo de Sb: Vista frontal y lateral de las reconstrucciones *iii* y *III*.

Análisis de la densidad de estados.

En la densidad de estados encontramos de nuevo diferencias con respecto a los resultados encontrados para Ga e In se manifiesta en el comportamiento de la DOS. La figura 2.31 muestra la LDOS correspondiente a los átomos de las intercara *I*, *II* y *III*:

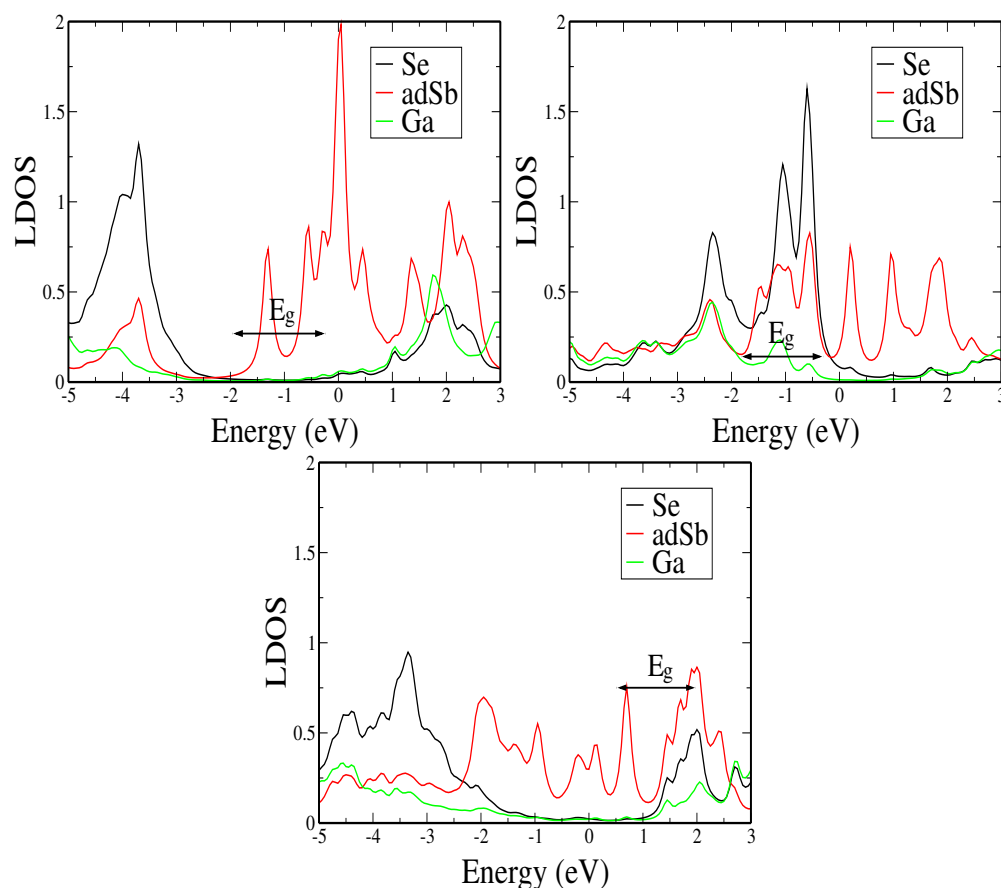


Figura 2.31: Densidad de estados de las reconstrucciones *I*, *II* y *III*.

- En los casos *I* y *II* encontramos de nuevo el contacto óhmico característico de las geometrías en las que la pasivación no se ha destruido.
- La LDOS de la intercara *III* muestra, sin embargo, un comportamiento que no habíamos encontrado hasta este momento, ya que el nivel de Fermi se encuentra en el fondo del gap, en vez de situarse hacia su parte media, como encontrábamos para los metales estudiados en la sección anterior

cuando en las intercaras se producía la interacción del adsorbato con la superficie. Esto es debido a la fuerte perturbación que Sb produce sobre el semiconductor, y cuyos efectos podremos ver con mayor claridad con la adsorción de más átomos de metal.

2.4.2. Segunda etapa: Depósito de un segundo átomo de metal

El análisis de la LDOS nos confirma que el recubrimiento con un único átomo de Sb no basta para fijar la altura de la barrera Schottky en los contactos con nuestra superficie. Continuamos, pues, con el estudio de la metalización añadiendo un nuevo átomo de Sb a las superficies ya optimizadas en la etapa anterior.

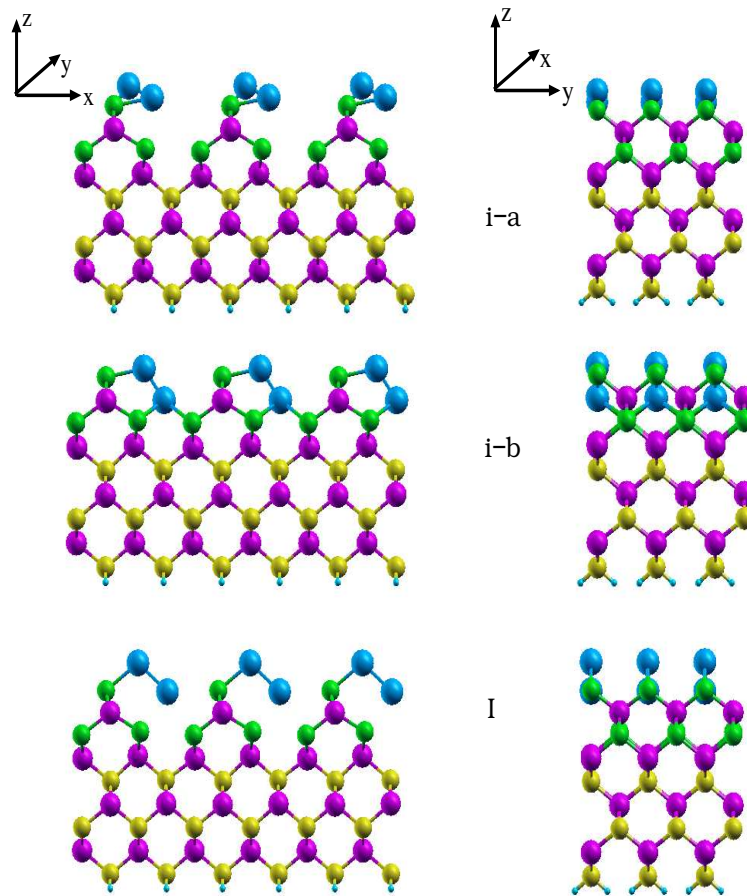


Figura 2.32: Depósito de dos átomos de Sb: Vista de frente y lateral de las reconstrucciones $i - a$, $i - b$ y I .

Partimos de seis geometrías iniciales diferentes, pero en nuestras simulaciones obtenemos sólo cuatro reconstrucciones que podamos considerar no equivalentes (figuras 2.32, 2.34, 2.33 y 2.35):

- La intercara $i - a$, que resulta ser idéntica a $i - b$, y que es muy parecida a la reconstrucción $ii - a$ de la figura 2.24 en la metalización con In.
- $ii - a$ resulta ser también igual que $ii - b$; es la configuración más irregular y menos estable de las cuatro, y la única en la que se da una perturbación en la pasivación de la superficie del semiconductor.

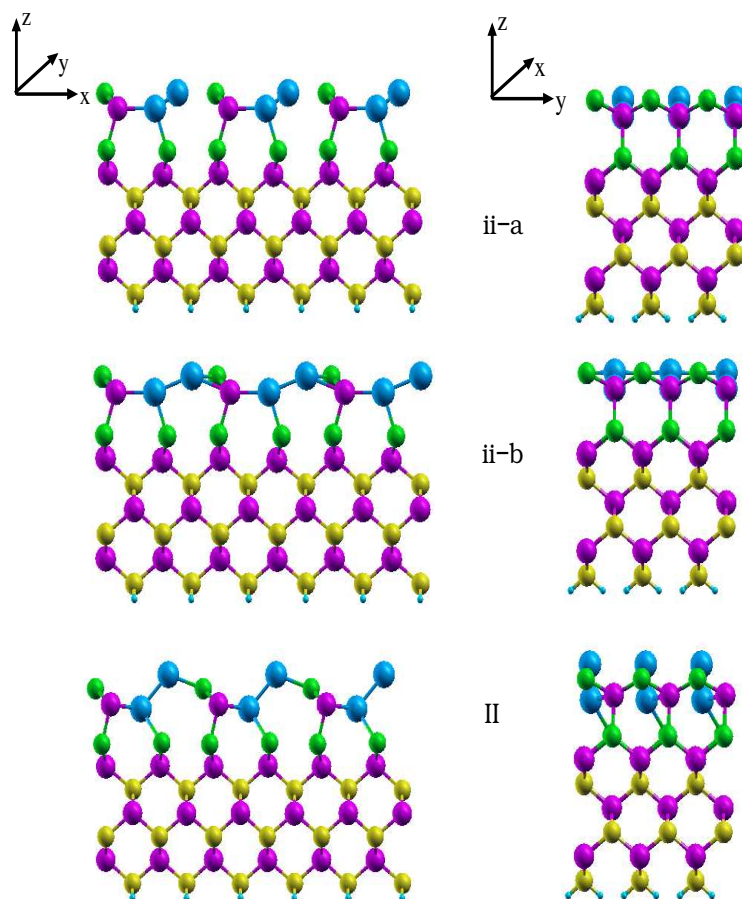


Figura 2.33: Depósito de dos átomos de Sb: Vista de frente y lateral de las reconstrucciones $ii - a$, $ii - b$ y II .

- Y las reconstrucciones III y IV , cuyos adsorbatos están situados, en cada una de ellas, de forma antisimétrica con respecto al átomo de Se de la

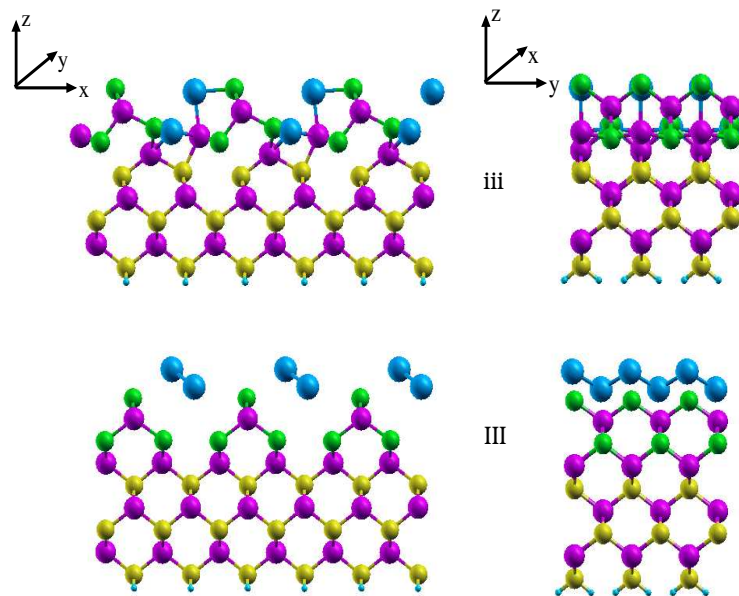


Figura 2.34: Depósito de dos átomos de Sb: Vista de frente y lateral de las reconstrucciones *iii* y *III*.

primera capa; la diferencia entre sus energías de quimisorción es tan sólo de 0.02 eV.

Si analizamos en detalle estas nuevas reconstrucciones y las comparamos con los casos del recubrimiento con dos átomos de metal para Ga e In, podemos observar que la estructura desordenada a la que llegábamos partiendo de superficies de tipo *V* para Ga o *III* para In no aparece aquí. En efecto, cuando estudiábamos el caso de un único átomo de Sb, encontrábamos que el adsorbato era expulsado de la trinchera en la que estaba situado inicialmente; la estructura resultante quedaba bastante desordenada, ya que el átomo de Ga de la cuarta capa, que inicialmente estaba unido a un átomo de As, era empujado hacia arriba y su lugar era ocupado por uno de los átomos de Se de la tercera capa. Sin embargo, y aunque hemos partido de esa misma estructura, tras la relajación los dos adsorbatos han sido expulsados hacia la superficie, formando cadenas en *zig-zag*, y la intercara ha recobrado el mismo aspecto que presentaba la reconstrucción original. Resulta curioso observar que, partiendo de una configuración muy diferente, *iv*, llegamos a la misma geometría, que además es la más favorable energéticamente.

Esto nos indica que, al contrario de lo que sucedía para Ga e In, Sb no reacciona fácilmente con la superficie GaAs(100). De hecho, de las seis geometrías

de las que partíamos, la única en la que los adsorbatos se han mezclado con el resto de los átomos es el caso *II*, que resulta ser la reconstrucción más inestable de todas, con una diferencia considerable en la energía de quimisorción (0.74 eV por átomo) con respecto a las otras. La tabla 2.8 recoge las energías de quimisorción de las cuatro geometrías ya optimizadas.

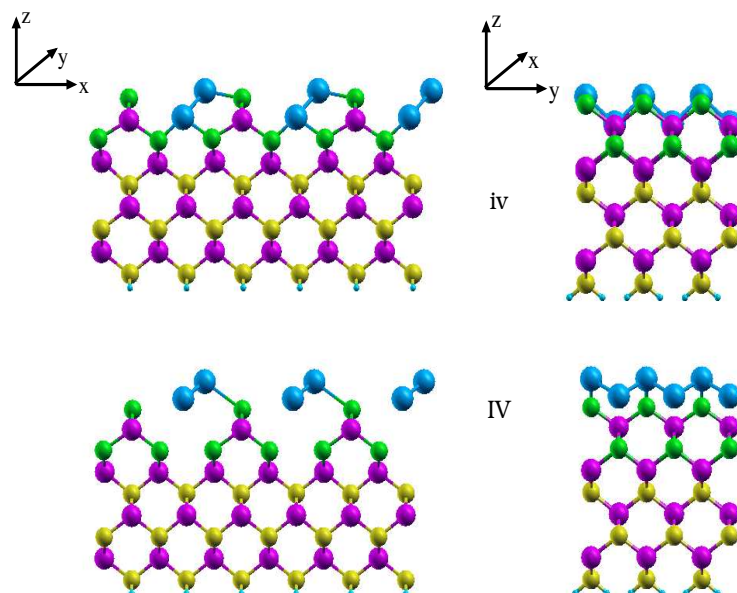


Figura 2.35: Depósito de dos átomos de Sb: Vista de frente y lateral de las reconstrucciones *iv* y *IV*.

	I	II	III	IV
Sb (por átomo)	4.08 eV	3.78 eV	4.51 eV	4.52 eV

Tabla 2.8: Energías de quimisorción para las configuraciones de mínima energía en la metalización con dos átomos de Sb.

2.4.3. Análisis de la densidad de estados.

Hemos analizado la densidad de estados de las reconstrucciones *IV*, por ser la más estable, y *II*, que es la única en la que el contacto con el metal ha afectado a la pasivación de la estructura; es en esta configuración donde podríamos esperar un comportamiento distinto en la formación de la barrera Schottky del que encontremos en las demás.

La figura 2.36 muestra la LDOS de las dos reconstrucciones que acabamos de mencionar:

- En la geometría *IV*, los dos adsorbatos se unían entre sí sin interactuar con el sustrato semiconductor y sin alterar, por tanto, la capa pasivante del calcógeno. Para esta configuración de la intercara, la densidad de estados inducida por el metal lleva el nivel de Fermi al fondo de la banda de conducción, dando lugar a un contacto óhmico entre el metal y el semiconductor que reduce drásticamente la altura de la barrera.
- En la reconstrucción *II*, en cambio, y como ya hemos obtenido anteriormente en los casos en los que el metal ha destruido la pasivación del sistema, el nivel de Fermi aparece anclado hacia la mitad del *gap*, y la altura de la barrera es la que corresponde en el caso de contactos de metales con superficies limpias de semiconductores.

Éste caso resulta, por tanto, distinto de los anteriores, ya que, de las seis configuraciones iniciales para los adsorbatos, sólo una de las intercargas resulta ser reactiva, y la diferencia de energías es suficientemente grande como para que se pueda considerar que una reacción de Sb con la superficie resulta muy improbable. Este resultado se verá confirmado como veremos a continuación, por los resultados experimentales.

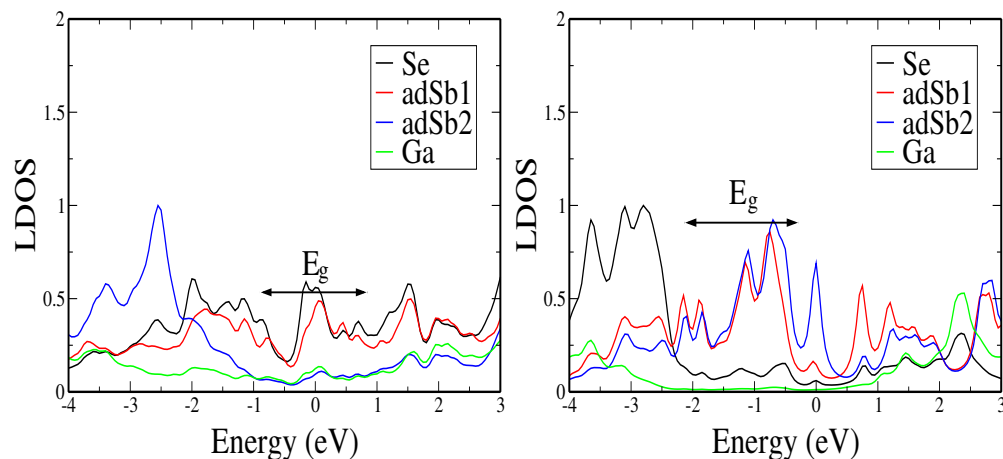


Figura 2.36: Densidad de estados de las reconstrucciones *II* y *IV*.

2.5. Comparación con el experimento

El análisis de la formación de la barrera Schottky en el contacto entre la superficie Se-GaAs(100)- 2×1 y los metales In y Sb se completó con el estudio experimental llevado a cabo por T. Kampen y sus colaboradores, en la Universidad Técnica de Chemnitz (Alemania) [74]. En ese trabajo se analizó, mediante espectroscopia de fotoemisión, la influencia de la pasivación con calcógenos (S y Se) en las propiedades químicas y electrónicas de intercaras metal/GaAs(100), estudiándose las superficies después de la pasivación y tras sucesivos depósitos de los metales Sb, Ag, In, Mg y Na.

Como sustratos se utilizaron capas de GaAs(100) homoepitaxiales de tipo p y n , con una concentración de dopantes de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La pasivación con calcógenos se llevó a cabo evaporando los compuestos SnS_2 y SnSe_2 sobre los sustratos de GaAs, y sobre estas superficies modificadas de GaAs(100) se depositaron los metales antes mencionados, grabándose en cada paso de la modificación de la superficie los espectros de fotoemisión de los niveles de *core* As3d, Ga3d, S2p, Mg2p, In4d, Na2p y Sb4d. De esta manera se pudo determinar la altura de las barreras Schottky de las diferentes intercaras, así como el grado de reactividad de cada metal con la superficie.

Las conclusiones del trabajo se pueden resumir del siguiente modo:

- La altura de las barreras en las superficies pasivadas con Se o S muestran una tendencia general: Son mayores que las barreras en superficies no pasivadas de GaAs(100) tipo p , y menores que las superficies no pasivadas de GaAs(100) de tipo n .
- En los casos de Mg y Na se encuentra una fuerte reactividad de ambos metales con la superficie pasivada GaAs(100), llegando incluso a interactuar con las capas de volumen.
- Tras depositar In, Ag y Sb se observan cambios sólo en los niveles de S y de Se, lo que indica que la interacción del metal con la superficie se limita a formar enlaces con los calcógenos. En el caso del Sb no se encuentra reacción en el contacto con el semiconductor.

Estos resultados confirman lo que habíamos encontrado en nuestras simulaciones:

- Experimentalmente no se ha encontrado reacción del Sb con la superficie, lo que concuerda con el hecho de que en nuestros cálculos la única geometría que en la que se destruía la pasivación, dando lugar a una reconstrucción muy diferente de la superficie original (*II* en fig.2.33), es mucho menos estable –hasta 1.48 eV– que las otras.

- Según los espectros de fotoemisión, In reacciona sólo débilmente. Esto podemos entenderlo en términos de la pequeña diferencia entre las energías de los casos *II* y *III* de las figuras 2.24 y 2.25, que es sólo de 0.16 eV.
- Para el Na y el Mg se ha encontrado una barrera similar a la que podría esperarse para superficies sin pasivar. Esto concuerda con nuestros resultados para Ga (ver geometría *V* en las figuras 2.22 y 2.26).

2.6. Conclusiones

Las conclusiones que hemos extraído tras nuestras simulaciones de dinámica molecular y el análisis de la densidad de estados para las intercaras más estables obtenidas en los cálculos de optimización de las geometrías pueden resumirse en los siguientes puntos:

- En sustratos dopados con metales de tipo n, las intercaras no reactivas –en las que se mantiene la pasivación de la superficie de partida– muestran un desplazamiento significativo del nivel de Fermi hacia la banda de conducción, dando lugar a un contacto óhmico entre el semiconductor y el metal. En particular, para Sb el nivel de Fermi aparece situado prácticamente en el fondo de la banda de conducción.
- En superficies reactivas con las primeras capas del semiconductor, como sucede para Ga e In, el nivel de Fermi se sitúa en una posición semejante a la que ocuparía en el caso de los contactos entre la superficie limpia del semiconductor y el metal. Para el caso concreto de estos metales, y tras el recubrimiento con dos átomos extra de metal por celda unidad de la superficie, la superficie reactiva es siempre la configuración más estable, aunque en distinto grado, dependiendo del metal con el que se realice el contacto.
- Los datos experimentales confirman nuestros resultados sobre la reactividad de las intercaras: Sb no reacciona en absoluto, mientras que In reacciona débilmente con el calcógeno, y Ga es el que presenta una mayor interacción con la superficie pasivada original.

Nuestros resultados confirman que pasivar las superficies es una forma efectiva de controlar las propiedades de la barrera Schottky en los contactos metal-semiconductor, y revelan el papel decisivo de la geometría de la intercara en la formación de la barrera.

CAPÍTULO 3

Defectos en nanotubos de carbono

Con este capítulo empezamos la segunda parte de la tesis, que hemos dedicado al estudio del transporte electrónico en nanotubos de carbono con defectos.

Los nanotubos de carbono son, hoy en día, uno de los materiales más prometedores para fabricar dispositivos basados en la electrónica molecular [75–88]. Sin embargo, los nanotubos, debido a su reducido diámetro –que hace que puedan ser considerados como sistemas cuasi-unidimensionales–, son especialmente sensibles a la presencia de defectos; esto limitaría –gravemente, como veremos en este capítulo– el rendimiento de los circuitos de tamaño nanométrico en los que se hubieran integrado. Por lo tanto, para que los nanotubos puedan ser empleados algún día en dispositivos de electrónica molecular, es necesario controlar –y, por tanto, comprender– el transporte electrónico de los nanotubos en presencia de defectos. Éste es el objetivo de la segunda mitad de esta tesis.

En nanotubos de carbono perfectos de capa única (SWCNTs), en el caso de que los procesos inelásticos puedan ser despreciados, los electrones se propagan balísticamente. Sin embargo, una cierta densidad de defectos –veremos que basta con una cantidad muy pequeña– puede ser suficiente para cambiar el régimen de transporte y provocar localización débil o fuerte en los nanotubos [85, 86]. Nuestros primeros cálculos de la conductancia en nanotubos con defectos nos sugirieron la posibilidad de que, efectivamente, el transporte en nanotubos con

defectos (en nuestro caso, mono- y di-vacantes) pudiera situarse dentro del régimen de localización fuerte de Anderson. Este planteamiento fue reforzado por los resultados experimentales del grupo del profesor Julio Gómez, también en la Universidad Autónoma de Madrid, que recogían un incremento *exponencial* de la resistencia de los nanotubos como función de la longitud [89] –comportamiento característico de la localización fuerte–, en lugar del comportamiento típico de sistemas óhmicos, en los que la resistencia crece de forma *lineal* con la longitud. Tras las primeros –y más rudimentarias– simulaciones del transporte en los nanotubos, para altas densidades de defectos y a temperatura cero, insuficientes para explicar de manera satisfactoria los resultados experimentales, nuestros cálculos fueron refinándose hasta llegar al análisis estadístico de nanotubos de varias micras, con distribuciones aleatorias de vacantes y divacantes, para densidades de defectos mucho más bajas e incluyendo efectos de temperatura finita; es decir, condiciones similares a las experimentales, mucho más realistas.

A lo largo de este proceso otras cuestiones directamente relacionadas con la física de sistemas de baja dimensionalidad han ido apareciendo, de tal modo que en esta tesis hemos podido aunar el estudio de los nanotubos desde el punto de vista de las futuras aplicaciones tecnológicas y el análisis de fenómenos directamente relacionados con cuestiones de física más fundamental.

Esta segunda parte de la tesis la hemos dividido en dos capítulos. El primero lo dedicaremos a resumir brevemente las características más destacadas de los nanotubos y a la influencia de los defectos aislados, y a temperatura cero, sobre sus propiedades electrónicas. El análisis del efecto de una distribución aleatoria de defectos sobre la conductancia de los nanotubos, para distintas densidades de divacantes y para distintas temperaturas, y del régimen de transporte que dichos defectos inducen en los nanotubos, lo presentamos en el siguiente y último capítulo de esta memoria.

3.1. Nanotubos de carbono

En esta primera sección explicaremos brevemente las características más importantes de los nanotubos de carbono, principalmente las que se refieren a las propiedades de transporte de los nanotubos que llamaremos “ideales”¹.

¹A partir de ahora utilizaré el término “ideales” para referirme a nanotubos que no presenten defectos de ningún tipo, para distinguirlos de los nanotubos con defectos, que son los que nos van a ocupar durante la mayor parte de esta tesis. Además, y salvo que se especifique lo contrario, limitaremos la discusión al caso de nanotubos metálicos.

3.1.1. Introducción

Un nanotubo de carbono es un cilindro con un diámetro del orden del nanómetro, formado a partir de una lámina de grafito (comúnmente llamada *grafeno*) enrollada. La longitud de los nanotubos de carbono puede alcanzar varias micras, y esta diferencia de varios órdenes de magnitud entre sus dos longitudes características hace que puedan ser considerados cristales cuasi-unidimensionales. Las propiedades electrónicas, térmicas y estructurales de un nanotubo dependen únicamente de su geometría, es decir, de su longitud, de su diámetro, y particularmente de su *quiralidad*, que es el modo en que la red hexagonal de átomos de carbono del grafeno está orientada con respecto al eje del nanotubo. Los nanotubos de carbono pueden ser metálicos o semiconductores, y el *gap* de estos últimos, inversamente proporcional a su diámetro, puede oscilar entre 0 y 1 eV.

Aunque ya en los años setenta se habían observado filamentos de carbono con un diámetro inferior a los 10 nm [90, 91], no fue hasta 1991 cuando Iijima [92] realizó la primera observación experimental de nanotubos de carbono usando un microscopio electrónico de transmisión. Desde el primer momento estas nuevas estructuras atrajeron gran atención, y un gran número de publicaciones científicas ha aparecido a lo largo de estos años en un intento de entender a fondo las extraordinarias propiedades predichas por la teoría. Su importancia radica no sólo en su interés desde el punto de vista tecnológico, sino también en que, gracias a que poseen una estructura bien definida y relativamente simple, resultan un sistema ideal para verificar conceptos básicos de la física de sistemas de baja dimensionalidad y del transporte en sistemas mesoscópicos.

Los nanotubos de carbono pueden ser de capa única o monocapa (*single-walled*), cuando están formados por una sola lámina de grafeno, o de capa múltiple (*multiple-walled*), si consisten en varias capas de grafeno superpuestas y enrolladas de forma concéntrica. Este mayor número de capas añade a los nanotubos de capa múltiple una mayor complejidad, que es la causa de algunas de sus interesantes propiedades (que no pueden explicarse considerando únicamente la física de los nanotubos monocapa). Dado que nuestro principal interés es entender la influencia de los defectos en el transporte electrónico, nuestro estudio se ha centrado en las propiedades de estos últimos, ya que consideramos que es necesario comprender primero las propiedades de los nanotubos más sencillos antes de abarcar problemas más complejos.

3.1.2. Geometría y estructura electrónica

La notación que se utiliza para clasificar los nanotubos es un par de números enteros (m, n) , donde $0 \leq |m| \leq n$, y que representan el número de veces que los vectores de red del grafeno (\vec{a}_1 y \vec{a}_2) se repiten para formar el nanotubo

(ver figura 3.1). De este modo, la quiralidad del nanotubo se define mediante un *vector quiral* C_h que tiene la forma

$$C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (3.1)$$

Así, si $n = m$ tenemos lo que se ha llamado un nanotubo “*armchair*”, si $m = 0$ el nanotubo es de tipo “*zigzag*”, y el resto de vectores quirales (m, n) corresponden a lo que se conoce como nanotubos “*quirales*”; éstos se caracterizan por tener una imagen especular que no se puede superponer a la imagen original, a diferencia de lo que ocurre en los *armchair* y los *zigzag*, que constituyen el grupo de los llamados nanotubos *aquirales* y para los que las imágenes original y especular coinciden².

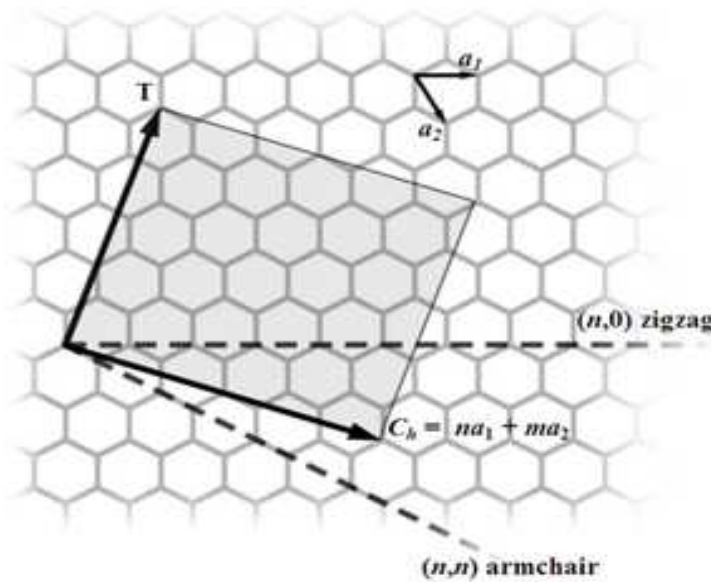


Figura 3.1: Vectores de red del grafeno y tipos de nanotubos según el par (m, n) . Al unir los extremos del vector quiral la lámina de grafeno se cierra, formando el nanotubo.

²Hay una serie de magnitudes (*vector traslacional*, *ángulo quiral*, etc.) que ayudan a definir de forma unívoca el nanotubo, pero que no explicaremos aquí ya que no son necesarios para entender el contenido de esta tesis. Estos conceptos, así como todas las propiedades que pueden derivarse mediante las operaciones del grupo de simetría de cada clase de nanotubos, aparecen explicados de forma detallada en cualquier texto de referencia sobre nanotubos, por ejemplo, [93]

Los nanotubos *armchair*

Como veremos en la siguiente sección, los nanotubos *armchair* son siempre metálicos. Dado que uno de los objetivos de esta tesis es el estudio de las propiedades de transporte en sistemas metálicos, son éstos los nanotubos que hemos elegido para nuestro análisis, ya que presentan la geometría más sencilla y el estudio desde el punto de vista teórico resulta más simple. Los nanotubos estudiados son nanotubos monocapa con quiralidades $(5,5)$, $(7,7)$ y $(10,10)$, de diferentes diámetros con idéntica estructura atómica. Esto nos permitirá ana-

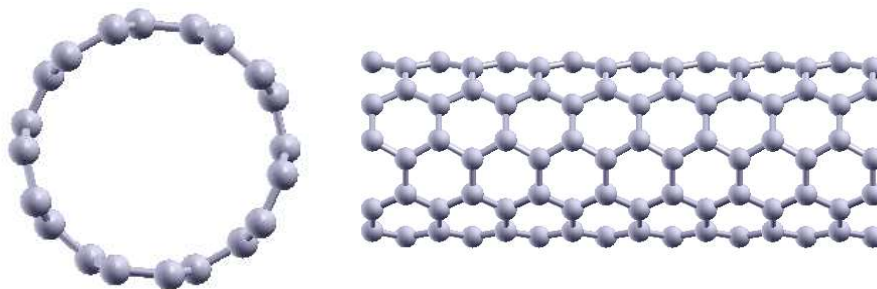


Figura 3.2: Sección transversal y vista de perfil de un nanotubo *armchair* de quiralidad $(5,5)$

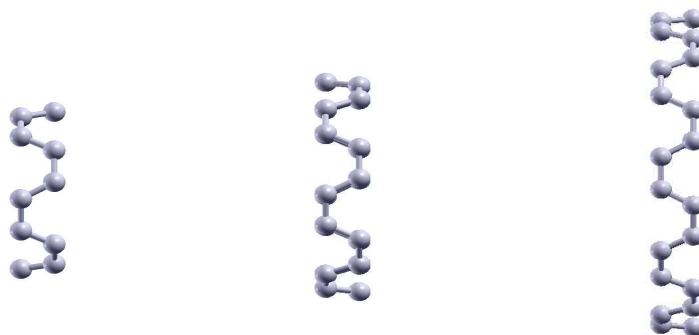


Figura 3.3: Vista de perfil de la celda unidad de los nanotubos $(5,5)$, $(7,7)$ y $(10,10)$

lizar de qué modo el tamaño del nanotubo influye en el transporte cuando se introducen los defectos. El nombre *armchair* (sillón) está sugerido por la forma que tiene la sección transversal del tubo (ver figura 3.2). Como ya hemos dicho, la estructura de los nanotubos que vamos a estudiar es similar y sólo se diferenciarán unos de otros en el número de átomos que formen su celda unidad y en sus vectores de red (ver fig3.3). La celda unidad básica de un nanotubo $(5,5)$ contiene 20 átomos, la de un $(7,7)$ 28 átomos y 40 átomos la de un nanotubo

(10,10). Hemos elegido que el eje de los tubos esté en la dirección del eje \hat{z} , y para “fabricar” un nanotubo con una longitud dada sólo tenemos que repetir esta estructura básica las veces que sean necesarias en esa dirección.

Estructura electrónica: Bandas y densidad de estados

De igual modo que, partiendo de la geometría del grafeno, hemos podido definir la estructura atómica de los nanotubos, la estructura electrónica en dos dimensiones del grafeno nos proporcionará las características básicas de la estructura electrónica unidimensional de los nanotubos.

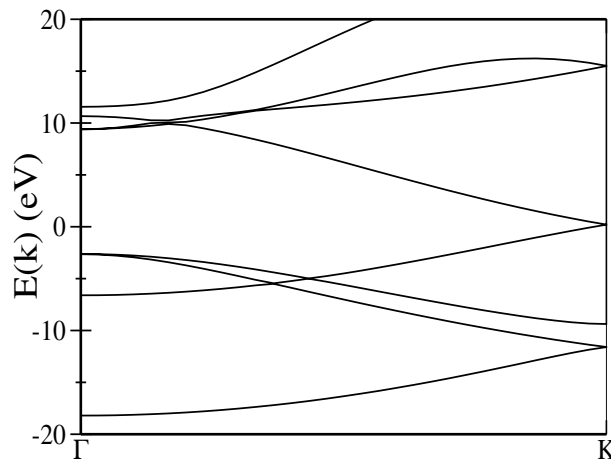


Figura 3.4: Estructura de bandas del grafeno calculada con nuestra base de orbitales localizados: Al nivel de Fermi dos bandas de energía se cruzan en el punto K .

En el grafeno, cada átomo de carbono forma enlaces únicamente con otros tres átomos (hibridación sp^2), de modo que en cada átomo el electrón de valencia que queda libre forma un enlace de tipo π con los electrones que han quedado libres en los otros átomos. Estos enlaces están deslocalizados y se extienden a lo largo de toda la lámina de grafeno del mismo modo que los electrones de valencia en los metales se extienden a lo largo del metal; son los responsables del transporte electrónico en los nanotubos.

El grafeno posee una estructura de bandas muy particular, que mostramos en la figura 3.4: El grafeno es lo que se conoce como un *semiconductor de gap cero*, ya que presenta estados que cruzan el nivel de Fermi únicamente en dos puntos inequivalentes en el espacio de momentos (espacio \vec{k}). Cerca de la energía de Fermi tiene una banda π ocupada y una banda π^* vacía, que en el nivel de

Fermi se cruzan en el punto K de la zona de Brillouin. La superficie de Fermi del grafeno está formada, por lo tanto, por los seis puntos K de las esquinas de su zona de Brillouin, que tiene forma hexagonal.

Cuando enrollamos la lámina de grafeno sobre sí misma para formar un nanotubo imponemos condiciones de contorno periódicas en la dirección de la circunferencia del tubo –definida por el vector C_h –, de modo que sólo algunos de los estados \vec{k} del grafeno estarán permitidos para el nanotubo. Este conjunto de estados \vec{k} dependerá del diámetro y de la helicidad del nanotubo, y serán los que le confieran su carácter metálico o semiconductor. Estas bandas unidimensionales se corresponden con algunas líneas seleccionadas de la zona de Brillouin en dos dimensiones del grafeno.

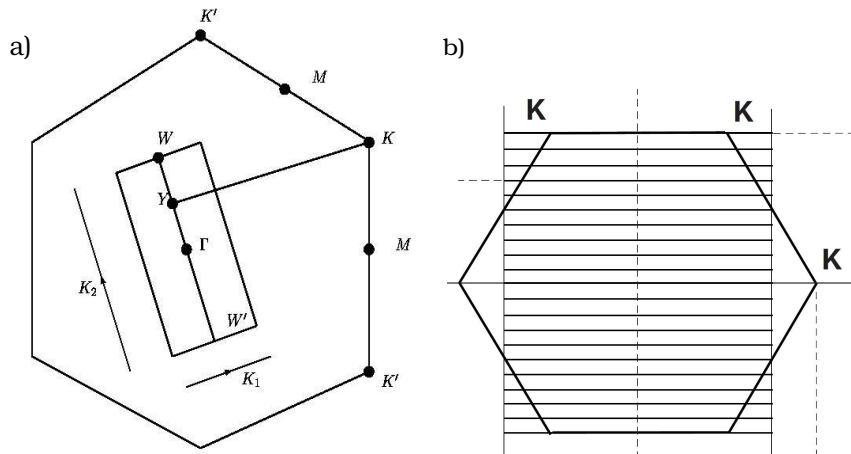


Figura 3.5: a) Condición para un nanotubo metálico: Las bandas unidimensionales del nanotubo (paralelas al segmento WW') deben pasar por el punto K de la zona de Brillouin del grafeno. Los vectores \vec{K}_1 y \vec{K}_2 son los vectores de la red recíproca del nanotubo, y definen la dirección de la circunferencia y del eje del tubo, respectivamente. b) Zona de Brillouin del grafeno y bandas para un nanotubo *armchair* (10,10): Las bandas unidimensionales pasan por el punto K de la zona de Brillouin del grafeno, confiriendo al nanotubo su carácter metálico.

Si el punto K es uno de los estados \vec{k} permitidos tras imponer las condiciones de contorno periódicas (es decir, si alguna de las líneas que representan los estados permitidos para el nanotubo pasa por el punto K), el nanotubo será un sistema metálico con una densidad de estados distinta de cero en el nivel de Fermi. Si, por el contrario, el punto K no está incluido dentro del conjunto de estados permitidos para el nanotubo, éste será un sistema semiconductor (ver figura 3.5).

La condición geométrica para tener una banda de energía metálica es que la

relación de la longitud del vector $Y\vec{K}$ a la de \vec{K}_1 en la figura 3.5 sea un entero. Como el vector $Y\vec{K}$ está dado por

$$Y\vec{K} = \frac{2n+m}{3} \vec{K}_1 \quad , \quad (3.2)$$

esta condición geométrica se traduce en una condición sobre el par de números enteros (n,m) que definen el nanotubo, que deben verificar que $(2n+m)$ –o, equivalentemente $(n-m)$ – sea múltiplo de 3. De este modo, los nanotubos *armchair* serán siempre metálicos, mientras que los *zigzag* sólo serán³ si n es múltiplo de 3. La figura 3.6 muestra la estructura de bandas de un nanotubo *armchair* –y,

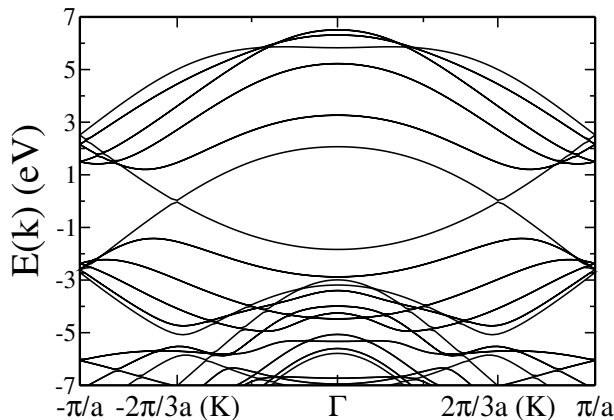


Figura 3.6: Bandas de energía del nanotubo (5,5). Las bandas se cruzan en los puntos $k = \pm \frac{2\pi}{3a}$, confirmando al nanotubo su carácter metálico.

por tanto, metálico– del tipo (5,5). En el punto K presenta, efectivamente, dos bandas que se cruzan al nivel de Fermi.

Si analizamos ahora la densidad de estados de los nanotubos, encontramos que cerca del nivel de Fermi los nanotubos metálicos presentan una densidad de estados finita, aunque pequeña (ver figura 3.7), a diferencia de lo ocurre para los nanotubos semiconductores, cuya densidad de estados cerca de esos valores de energía es nula. Las singularidades que aparecen en la densidad de estados son muy características y se denominan “singularidades de van Hove”. Corresponden a los extremos (es decir, a los puntos en los que se anula la derivada primera) de

³En realidad, para $(n-m) = 3j$ con j distinto de cero se abre un pequeño *gap* debido a efectos de la curvatura, pero a temperatura ambiente ese *gap* es tan pequeño que todos los nanotubos que verifican esa condición se consideran metálicos; todos los nanotubos de tipo *armchair* son metálicos debido a su especial simetría.

las relaciones de dispersión $E(\vec{k})$ y son típicas de sistemas unidimensionales.

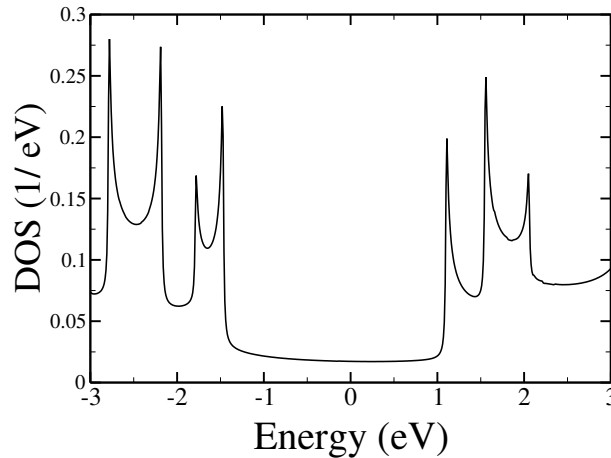


Figura 3.7: Densidad de estados del nanotubo (5,5).

3.1.3. El transporte en nanotubos ideales

Un nanotubo metálico ideal a baja temperatura puede considerarse como un cable atómico a lo largo del cual los electrones se mueven sin sufrir ningún tipo de *scattering*, por lo que se comportará como un conductor balístico. Como hemos visto en la sección 1.2, la conductancia en ese tipo de sistemas puede calcularse de la forma:

$$G = G_0 M \quad (3.3)$$

donde M es el número de canales, y G_0 es el *cuanto* de conductancia $G_0 = 2e^2/h = 77,4809 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. En este caso tenemos dos bandas que se cruzan en el nivel de Fermi, así que para esa energía el número de canales será 2, y la conductancia tendrá un valor de $G = 2 G_0$. La figura 3.8 recoge la conductancia como función de la energía para un nanotubo ideal del tipo (5,5). El cero de energías corresponde al nivel de Fermi del sistema.

3.2. Defectos en nanotubos

En lo que sigue analizaremos la influencia de los defectos –aislados– antes mencionados (mono- y di- vacantes) en los tres tipos de nanotubos que hemos estudiado; particularmente nos concentraremos en el efecto sobre la densidad de estados y, como consecuencia, sobre la conductancia como función de la energía.

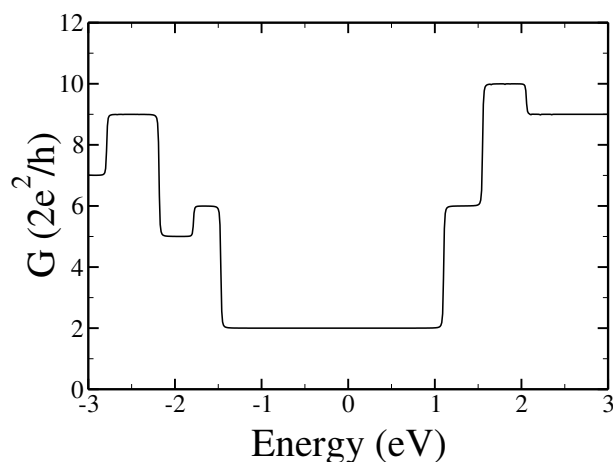


Figura 3.8: Conductancia como función de la energía para un nanotubo ideal (5, 5).

3.2.1. La importancia de los defectos

Ya hemos dicho que los nanotubos, además de constituir un excelente sistema en el que poder estudiar problemas fundamentales de física básica, presentan una gran importancia desde el punto de vista tecnológico, ya que sus tan especiales propiedades les hacen ser los candidatos ideales para ser los constituyentes de los dispositivos electrónicos en el futuro [75–88].

Sin embargo, muchos de los nanotubos que se sintetizan en estos momentos no son nanotubos perfectos, sino que, dependiendo de la técnica empleada en su producción, pueden contener distintos tipos de defectos. Por lo tanto, para poder controlar el transporte en los nanotubos es esencial conocer a fondo no sólo las propiedades electrónicas de los nanotubos ideales, sino también el efecto que pueden producir distintas imperfecciones estructurales. De hecho, aunque cada vez es posible sintetizar muestras más perfectas, la pequeña cantidad de defectos que hay en ellas podría ser la causa de que algunas de las propiedades más espectaculares predichas en los primeros años tras su descubrimiento aún no hayan podido ser confirmadas.

Vacantes y divacantes

Durante el proceso de sintetización de los nanotubos pueden aparecer distintos tipos de defectos. Algunos de los más frecuentes son los de tipo *Stone-Wales* (aparición de un par pentágono-heptágono sustituyendo a dos hexágonos), la

existencia de *vacantes* o grupos de vacantes (ausencia de uno o más átomos de carbono), o la *sustitución* de alguno de los átomos de carbono por un átomo de otra sustancia, como boro o nitrógeno. Desde el punto de vista de la física más fundamental, la creación controlada de defectos puede ser de gran utilidad para modificar los regímenes de transporte y analizar fenómenos característicos de la física de sistemas de baja dimensionalidad.

El número de defectos en un nanotubo puede ser variado de manera más o menos controlada mediante diversas técnicas. En particular, en los experimentos realizados por el grupo del profesor Julio Gómez en el laboratorio de Nuevas Microscopías de la Universidad Autónoma de Madrid se bombardearon los nanotubos con iones de Ar (Ar^+), de tal modo que, controlando el tiempo y la energía de irradiación, y teniendo en cuenta la geometría concreta del dispositivo experimental, fue posible hacer una estimación del número de iones que impactaban por unidad de longitud de los nanotubos y del número de vacantes creadas. Simulaciones teóricas [88] sugieren que esta clase de irradiación genera principalmente vacantes o divacantes, así que éstos son los defectos que hemos estudiado.

3.2.2. El estudio de defectos aislados

El procedimiento para el análisis del transporte en nanotubos con defectos se ha llevado a cabo en dos etapas. En la primera, estudiamos la perturbación que los defectos aislados causan en la geometría y en las propiedades electrónicas de los nanotubos a temperatura cero. Un estudio detallado del efecto que producen estas imperfecciones nos permitirá abordar el problema real –y más interesante– de nanotubos con distintas densidades y distribuciones de defectos. Para ello, partimos de nanotubos ideales en los que eliminamos uno o dos átomos de carbono y estudiamos, utilizando el código Fireball'96, de qué manera los átomos se redistribuyen para minimizar la energía del nanotubo. Una vez terminado este proceso, que denominamos “relajación”, introducimos el hamiltoniano efectivo de los nanotubos ya optimizados en nuestro formalismo de funciones de Green; de esta manera podemos calcular, con las técnicas explicadas en el primer capítulo de esta memoria, la densidad de estados de volumen o de superficie para un nanotubo ideal o para un nanotubo con defectos, así como la conductancia y la dependencia de ésta con la temperatura para distintas distribuciones de defectos.

El presente capítulo está dedicado, pues, al análisis de los resultados obtenidos en la primera de estas dos etapas. Empezaremos explicando algunos detalles técnicos de las simulaciones numéricas que hemos realizado.

Optimización de la base atómica

Para optimizar nuestra base de orbitales localizados nos basamos en cálculos previos que realizamos para el grafeno y el grafito.

En primer lugar debíamos seleccionar el radio de corte de los orbitales localizados que constituyen nuestras funciones de onda. Para ello, construimos funciones de onda con radios de corte comprendidos entre 3.3 y 4.2 u.a., (esto es, de 1.75 a 2.22 Å), y realizamos, utilizando el código Fireball'96, el cálculo de energías totales para una lámina de grafeno empleando las distintas bases. Para cada base de orbitales localizados realizamos simulaciones de estructuras con longitudes de enlace C-C variando entre 1.37 y 1.47 Å (recordemos que la dis-

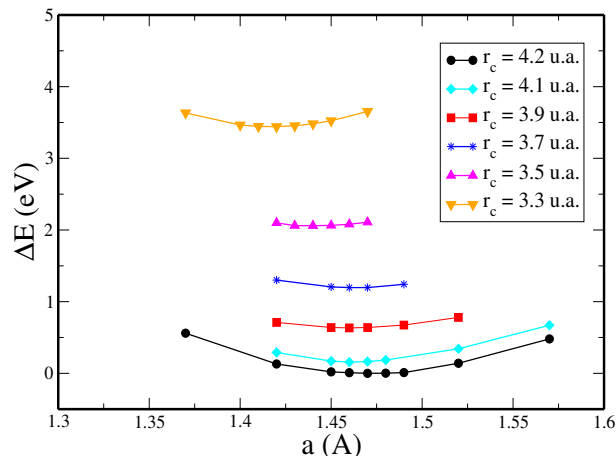


Figura 3.9: Diferencia en energías totales como función de la distancia C-C para distintos radios de corte r_c , escaladas con respecto a la curva de mínima energía.

tancia experimental C-C para el grafeno es de 1.42 Å). De este modo obtenemos, para cada radio de corte, una curva de la energía como función del parámetro de red (o del enlace C-C). La diferencia entre las energías totales de una lámina de grafeno para cada radio de corte r_c como función de la distancia C-C puede verse en la figura 3.9 (en la página anterior). Basándonos en los cálculos de energías totales, hemos elegido el radio de corte seleccionando aquel con el que se consiga un mejor compromiso entre la energía –que idealmente ha de ser lo más baja posible– y el parámetro de red, que debiera ser similar al experimental. Esto nos llevó a elegir el radio de corte en 4.1 u.a. (2.17 Å), con lo que nuestra distancia de enlace C-C será de 1.46 Å. Esta elección se ve corroborada por cálculos previos de [94]. Con esta base calculamos la estructura de bandas del grafeno ideal (que hemos mostrado anteriormente en la figura 3.4) y comprobamos que reproducía

la obtenida con otros métodos *ab initio* (por ejemplo, [95]).

Ésta ha sido, pues, la base atómica que hemos utilizado para realizar las simulaciones numéricas de los nanotubos con Fireball'96.

Preparación de la supercelda

El siguiente paso, una vez que ya tenemos calculadas la base de orbitales localizados y, con ella, las interacciones entre los átomos, es la preparación de la celda unidad.

Para cada nanotubo preparamos una supercelda con un número determinado de celdas unidad de nanotubo ideal y eliminamos un átomo cualquiera de una de las capas. En la relajación imponemos condiciones de contorno periódicas en la dirección del eje del nanotubo, así que la separación entre las vacantes a lo largo de esa dirección ha de ser suficiente para garantizar que los defectos no interaccionen entre sí. Para ello, partimos en todos los casos de un número inicial de seis celdas unidad (es decir, seis monocapas de nanotubo ideal) para la supercelda con el defecto; para los nanotubos (5,5) y (7,7), para los que podemos esperar una mayor deformación debido a su menor diámetro, añadimos en sucesivas simulaciones hasta 6 y 4 capas más en cada caso ⁴. Los resultados que presentamos corresponden, por tanto, a un nanotubo (5,5) de doce capas, un nanotubo (7,7) de diez capas y un (10,10) de seis capas. La diferencia entre las interacciones inter- e intra-atómicas de las capas en los extremos de los nanotubos y las de las capas de volumen de un nanotubo ideal, es del orden de $\approx 6\%$ para todos los tubos.

Optimización de las estructuras

Para la relajación con Fireball'96 hemos incluido cuatro puntos especiales distribuidos uniformemente a lo largo de la primera zona de Brillouin del nanotubo. ⁵ Consideramos que el cálculo ha convergido cuando las fuerzas sobre los átomos sean menores que $0,01 \text{ eV}/\text{\AA}$ y el cambio en la energía sea menor que 10^{-3} eV ; el paso de tiempo empleado en el cálculo ha sido de 0.5 fs .

⁴Para un nanotubo (5,5), la diferencia en la conductancia de una divacante lateral calculada para una supercelda con seis capas y con una supercelda de doce es de $0.04 G_0$.

⁵Hemos realizado el cálculo de la densidad de estados para un nanotubo (5,5) ideal con 4 y con 256 puntos especiales, y los resultados fueron sorprendentemente similares. Es de esperar, no obstante, que en el caso de un nanotubo con defectos las diferencias sean mayores. Sin embargo, no es posible emplear un número mayor de puntos \vec{k} en la relajación de los nanotubos debido al inmenso coste computacional que ello supondría.

3.2.3. La perturbación generada por las monovacantes

Empezamos el análisis de los nanotubos con defectos estudiando la perturbación que una monovacante causa en los diferentes nanotubos.

El efecto en la geometría

La figura 3.10 muestra las geometrías de los nanotubos (5,5), (7,7) y (10,10) después de haber extraído un solo átomo para crear la monovacante, pero antes de comenzar el proceso de optimización de las estructuras con Fireball'96. Las letras denotan los átomos vecinos a aquel que hemos eliminado, y nos servirán para identificarlos en el nanotubo después de que hayan alcanzado las posiciones correspondientes a una configuración de mínima energía tras la relajación. Los vecinos más próximos al átomo extraído son los átomos G (situado justo por encima o por debajo), C y H. En la figura 3.11 podemos ver la zona central de los nanotubos –una región de seis capas alrededor de la vacante– una vez terminada la relajación (ya hemos mencionado que los cálculos para los nanotubos (5,5) y (7,7) se han realizado con un número total de capas de 12 y 10, respectivamente; mostramos únicamente la zona central para poder apreciar mejor los detalles de la geometría). En la relajación, el átomo vecino H tiende a ocupar el hueco dejado

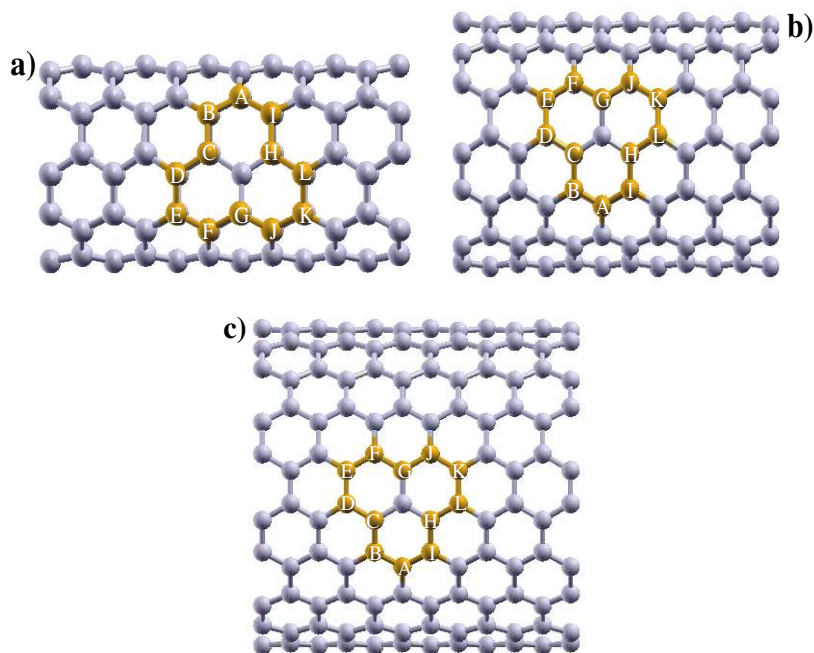


Figura 3.10: Estructuras de los nanotubos (5,5) (a), (7,7) (b) y (10,10) (c) con una sola vacante antes de la optimización de las estructuras.

por el átomo extraído, y forma nuevos enlaces con el átomo G para saturar los que la eliminación del átomo ha dejado libres. En los tres tipos de nanotubos, los átomos cercanos a la vacante adoptan una geometría similar, sin perturbar apenas a los átomos más alejados.

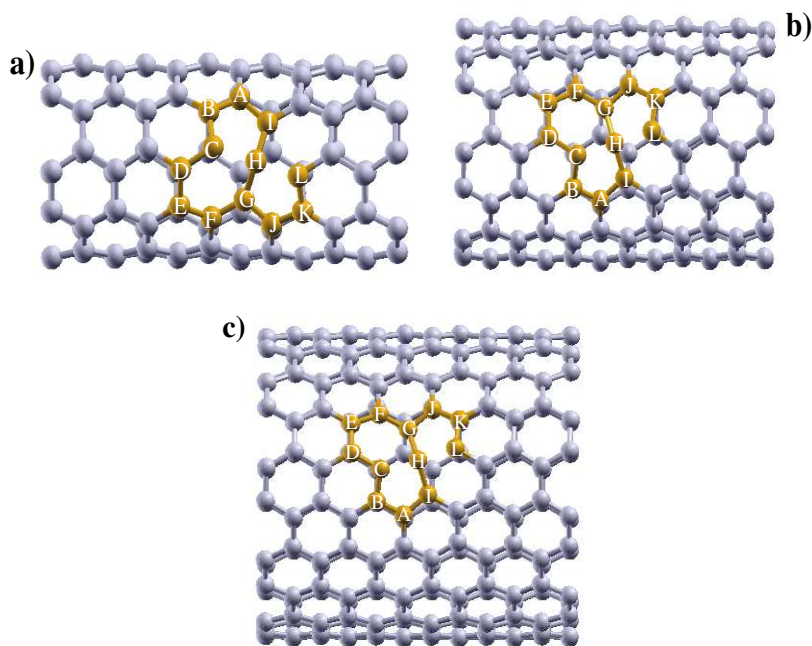


Figura 3.11: Estructuras relajadas de los nanotubos (5,5) (a), (7,7) (b) y (10,10) (c) con una sola vacante.

El diámetro de los nanotubos también se ve afectado por la presencia de la monovacante, ya que en la zona donde se encuentra el defecto se produce un hundimiento del tubo hacia el interior del mismo. Conforme nos alejamos del defecto, el diámetro aumenta por encima del valor ideal, y alcanza su valor máximo a una distancia de unos 5 Å de la monovacante, volviendo al diámetro de un nanotubo perfecto.

Nanotubo	d ideal (Å)	d mínimo (Å)	d máximo (Å)	$\Delta E_{monovac}$ (eV)
(5,5)	7.13	6.75	7.4	16.62
(7,7)	10.21	9.92	10.29	17.41
(10,10)	14.01	13.96	14.86	17.42

Tabla 3.1: Nanotubos (5,5), (7,7) y (10,10) con una monovacante: diámetros de los tubos ideales y comparación en energías totales de la geometría relajada.

Para analizar la estabilidad de la monovacante para cada uno de los tubos,

hemos calculado la siguiente diferencia de energías totales:

$$\Delta E_{monovac} \equiv |E_{ideal} - (E_{monovac} + E_{atomo})| \quad (3.4)$$

donde E_{ideal} es la energía total de un bloque de nanotubo ideal con el mismo número de capas que el bloque que contiene el defecto, $E_{monovac}$ es la energía total del bloque de nanotubo con la monovacante, y E_{atomo} es la energía del átomo libre. De este modo podemos comparar las energías de sistemas con distinto número de átomos. Las diferencias $\Delta E_{monovac}$ para cada tubo se muestran también en la tabla 3.1.

La densidad de estados

Vamos ahora a analizar el efecto de una vacante en la estructura electrónica de los distintos nanotubos.

En las figuras 3.12, podemos ver la densidad de estados de los nanotubos (5,5), (7,7) y (10,10) con una monovacante después de la relajación. Esta densidad de estados se ha calculado, como ya se explicó en la sección 1.2.3, para un nanotubo infinitamente largo y con un único defecto, a temperatura cero. La figura (a) muestra la DOS total (normalizada con el número de átomos) del nanotubo ideal (línea punteada) y del nanotubo con vacante (línea sólida), y la figura (b) recoge la LDOS de los átomos cercanos a la vacante; estos átomos son los que, salvo en el caso del átomo H, presentan las mayores contribuciones a la DOS total. Las posiciones finales y la configuración electrónica de los átomos C y L (y G e I) son muy similares, y su LDOS es idéntica.

Los rasgos generales que encontramos en los tres tipos de nanotubos son: un ligero aumento de la densidad de estados al nivel de Fermi (situado en cero en las figuras), una disminución de la misma en los picos asociados a las singularidades de van Hove, y un redondeo del *plateau* alrededor del nivel de Fermi. Particularmente, los átomos C (y L) y G (e I) experimentan un notable incremento de su LDOS en los extremos de dicho *plateau*, que es debido a la aparición de nuevos estados electrónicos asociados a los *dangling bonds* que se crean al eliminar uno de los átomos.

El nanotubo (10,10), por su mayor diámetro, es el que menos afectado se ve por la perturbación que supone la presencia del defecto.

Efectos en la conductancia

Los cambios en la DOS de los nanotubos son responsables de la perturbación en la conductancia. En la figura 3.13 mostramos la conductancia de los tres nanotubos con la monovacante ya relajada (línea sólida) y la de los tubos ideales (línea punteada). Esta conductancia ha sido calculada, como explicamos en

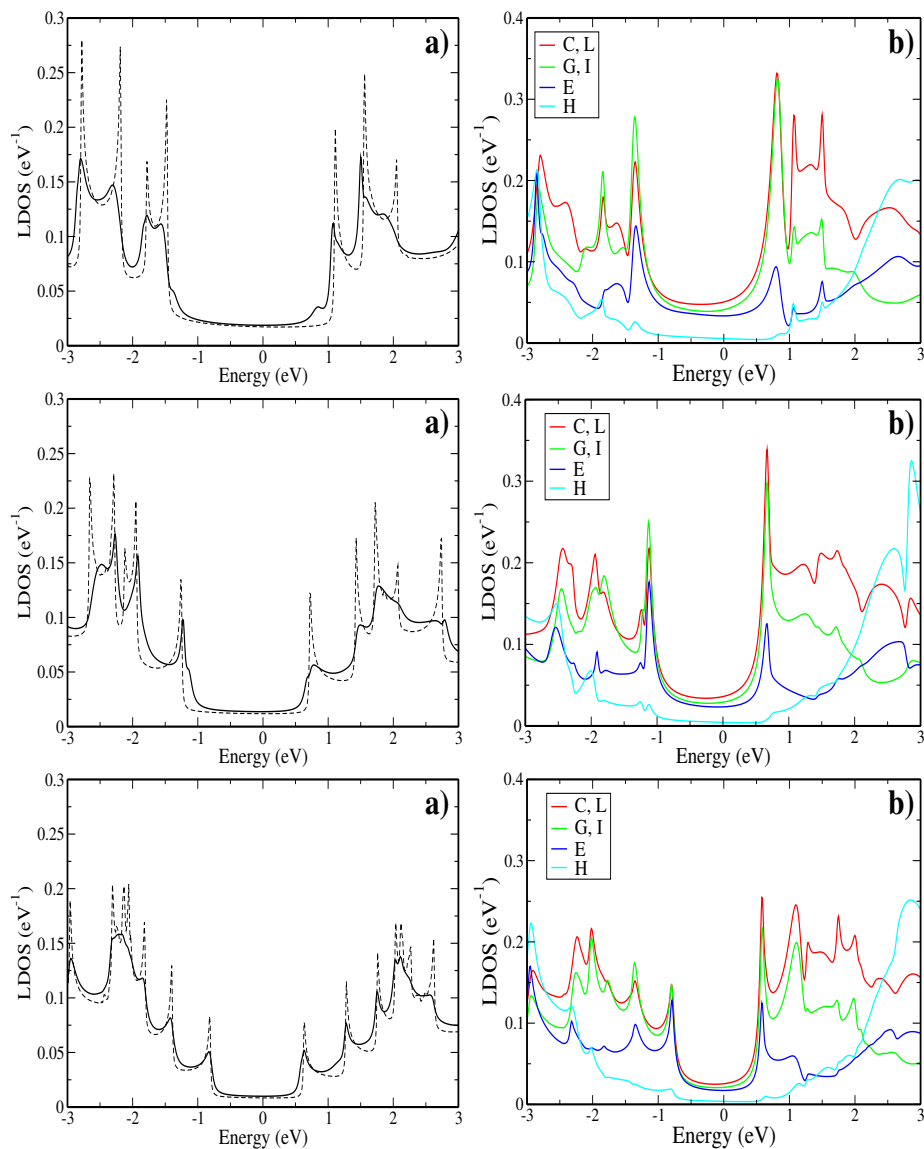


Figura 3.12: Efecto en la densidad de estados debido a la presencia de una única monovacante en los nanotubos (5,5), (7,7) y (10,10): DOS/átomo del nanotubo ideal (línea punteada) y DOS/átomo del nanotubo con vacante (línea sólida) para los tubos (5,5) (a), (7,7) (c) y (10,10) (e). LDOS de los átomos más significativos para (5,5) (b), (7,7) (d) y (10,10) (f).

el capítulo 1, como la conductancia de un sistema formado por un bloque central de nanotubo, que contiene el defecto, y dos electrodos simulados mediante nanotubos ideales semi-infinitos.

El primer efecto es reducir –aunque sólo ligeramente– el valor de la conductancia al nivel de Fermi. Si para nanotubos ideales el valor es de $G/G_0 = 2$, los nuevos valores de G para nanotubos con una monovacante aparecen recogidos en la tabla 3.2, y oscilan entre el $1.96 G_0$ del (10,10) y el $1.83 G_0$ del (5,5). Los característicos “escalones” propios de la cuantización de la conductancia aparecen asimismo para valores distintos: El valor de G en el primer *plateau*, por ejemplo, se reduce en un cuanto de conductancia en el caso del nanotubo (5,5), y esta reducción va disminuyendo conforme aumenta el diámetro de los nanotubos estudiados (en el caso del (10,10) disminuye únicamente en $\sim 0.5 G_0$); la disminución del valor de G en esos *plateau* es para todos los tubos mayor para valores de energía por encima del nivel de Fermi.

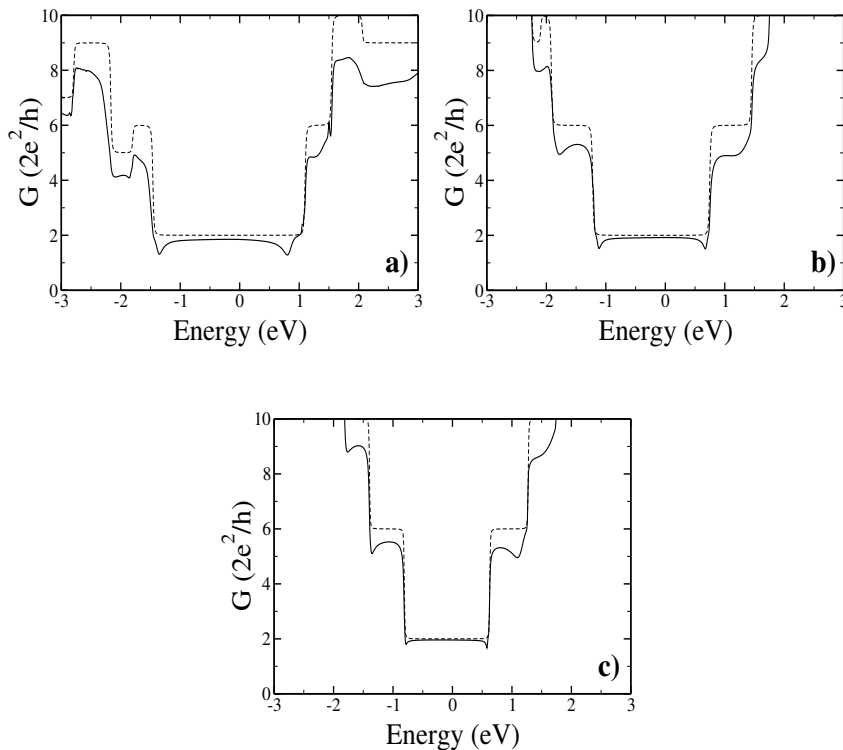


Figura 3.13: Efecto en la conductancia debido a la presencia de una única monovacante en los nanotubos (5,5) (a), (7,7) (b) y (10,10) (c).

El incremento de la DOS en los extremos del *plateau* que rodea al nivel de Fermi provoca depresiones en la conductancia para esos valores de energía, que

son tanto más acusadas cuanto menor es el diámetro del tubo. La posición y el tamaño de estas depresiones o *dips* difieren en gran medida de los calculados mediante técnicas *tight-binding* [96] ; en esos cálculos, el *dip* aparece situado justo sobre la posición del nivel de Fermi, y supone una disminución mucho mayor de la conductancia, disminución que en nuestros cálculos no llega a alcanzar $1 G_0$ para ninguno de los tres nanotubos estudiados. Esta diferencia sustancial se debe a la pérdida de la simetría electrón-agujero en un cálculo realista, que sí se mantiene en los cálculos *tight-binding*.

Nanotubo	G/G_0	$G_{defecto}/G_{ideal}$
(5, 5)	1.83	0.915
(7, 7)	1.92	0.96
(10, 10)	1.96	0.98

Tabla 3.2: Nanotubos (5,5), (7,7) y (10,10) con una monovacante: conductancia (en unidades de $2e^2/h$) y relación $G_{defecto}/G_{ideal}$.

3.2.4. La perturbación generada por las divacantes

El siguiente paso es estudiar la influencia de las divacantes en las propiedades electrónicas de los nanotubos. Empezaremos estudiando cómo se ve afectada la geometría de los tubos.

El efecto en la geometría

Para ello debemos eliminar un segundo átomo en los nanotubos con la vacante ya relajada, y existen tres posibilidades: quitar el átomo situado justo encima (o debajo) del primer átomo eliminado, lo que dará lugar a lo que llamaremos divacante *vertical* (figura (a) en 3.14), o eliminar uno de los dos átomos situados a ambos lados de la vacante, con lo que obtendremos las divacantes *lateral izquierda* y *lateral derecha* (figuras (b) y (c) en 3.14, respectivamente).

Tras eliminar dichos átomos pasamos de nuevo a buscar, utilizando Fireball'96, las estructuras de mínima energía. Hemos empleado los mismos parámetros (número de capas de la supercelda ⁶, puntos especiales, paso de tiempo, ...) que especificamos en el apartado anterior. El resultado de nuestras simulaciones puede verse en las figuras 3.15, 3.16 y 3.17.

⁶Dado que, como veremos, las divacantes causan una perturbación mucho mayor en los tubos, parece que sería conveniente aumentar el número de capas incluidas en las simulaciones. En realidad, el número de capas utilizadas es el mínimo para el que, por ejemplo, la deformación de las últimas capas con respecto a las de un nanotubo ideal es muy pequeña *en el caso de la divacante*. Por lo tanto, este número de capas será, con mayor motivo, igualmente válido para el caso de la monovacantes, que provoca una perturbación mucho menor.

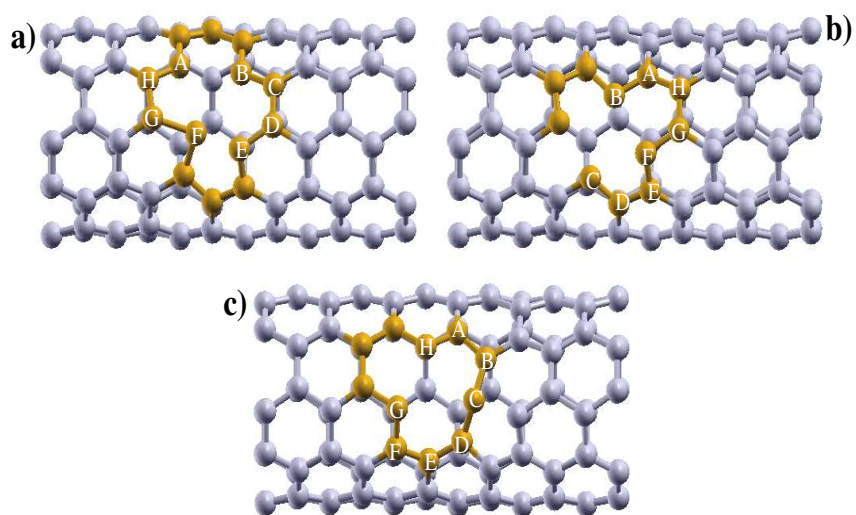


Figura 3.14: Nanotubo (5,5), con una divacante vertical (a), lateral izquierda (b) y lateral derecha (c) antes de la optimización de las estructuras.

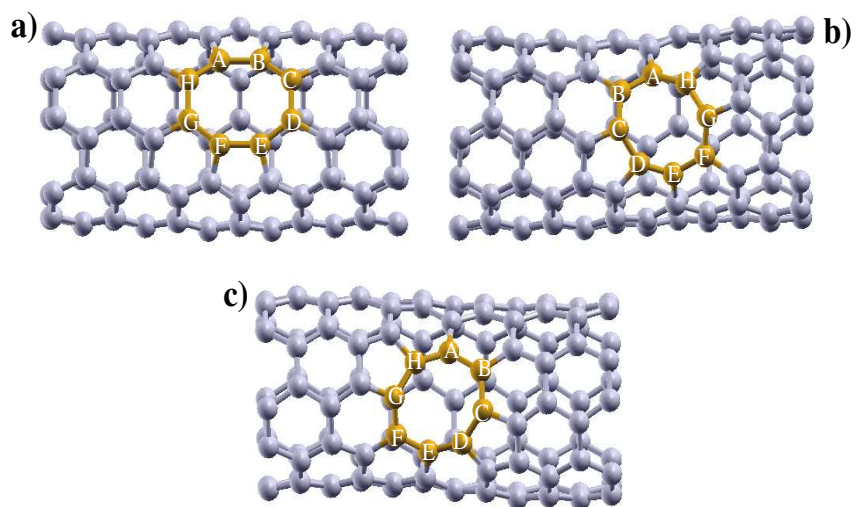


Figura 3.15: Estructuras relajadas del nanotubo (5,5), con una divacante vertical (a), lateral izquierda (b) y lateral derecha (c).

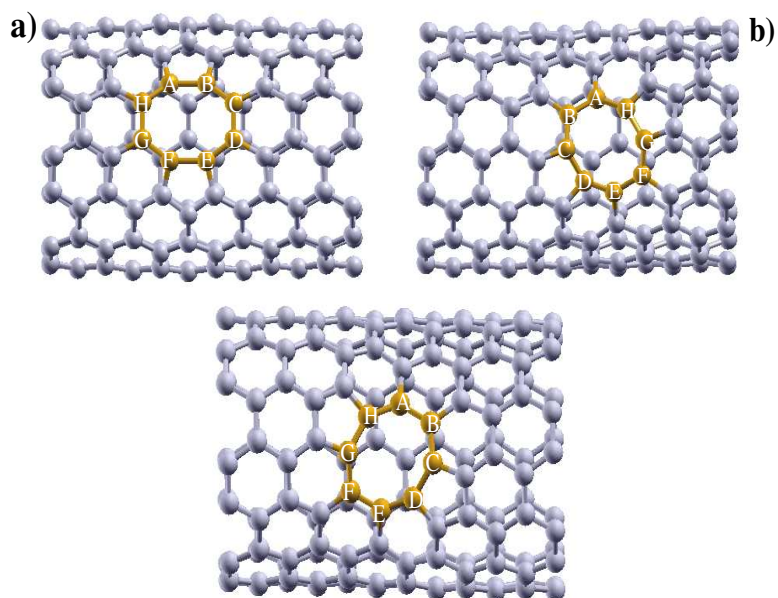


Figura 3.16: Estructuras relajadas del nanotubo (7,7), con una divacante vertical (a), lateral izquierda (b) y lateral derecha (c).

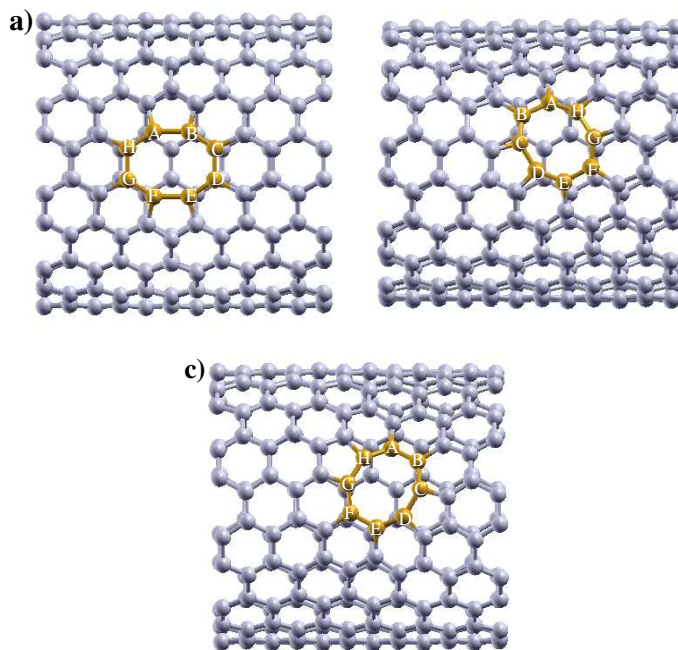


Figura 3.17: Estructuras relajadas del nanotubo (10,10), con una divacante vertical (a), lateral izquierda (b) y lateral derecha (c).

Lo primero que observamos es que la ausencia de un segundo átomo provoca una perturbación mucho mayor en los nanotubos, que se deforman de manera muy visible. Por supuesto, la deformación decrece cuando el diámetro del nanotubo aumenta, así que resulta mucho más evidente para el (5, 5) que para el (10, 10). Para los tres nanotubos llegamos a estructuras similares tras la relajación: Al igual que sucedía para la monovacante, los átomos vecinos al eliminado tienden a acercarse para ocupar el lugar ocupado por aquel y poder formar enlaces entre sí; se produce, además, una depresión en la zona donde se encuentra el defecto, que es mucho más pronunciada en el caso de las divacantes laterales (ver tabla 3.3). Las dos orientaciones laterales del defecto –derecha e izquierda– llegan a una estructura de mínima energía equivalente, tal y como era de esperar. El cálculo de la densidad de estados confirmará este hecho.

La divacante lateral resulta ser unos 2 eV más estable que la divacante vertical para todos los nanotubos estudiados (ver tabla 3.3). Esto nos llevará a incluir en

Nanotubo	d ideal (nm)	d mínimo (nm)	d máximo (nm)	Δ (eV)
(5, 5) lateral	7.13	6.64	7.26	6.5
(5, 5) vertical	7.13	7.05	7.22	4.3
(7, 7) lateral	9.87	9.41	10.91	6.7
(7, 7) vertical	9.87	9.73	9.98	4.8
(10, 10) lateral	14.01	13.36	14.56	6.7
(10, 10) vertical	14.01	13.93	14.03	4.2

Tabla 3.3: Nanotubos (5, 5), (7, 7) y (10, 10) con una divacante lateral y vertical: diámetros de los tubos ideales y Δ para todas las estructuras relajadas.

nuestros cálculos de transporte posteriores, que explicaremos detalladamente en el siguiente capítulo, únicamente divacantes laterales, ya que la aparición de las otras es mucho menos probable.

Para comparar la energía de formación de las divacantes frente a la de las monovacantes –el número de átomos en cada sistema es, de nuevo, diferente, y no podemos comparar directamente las energías totales–, hemos procedido igual que en el caso de la monovacante, calculando la diferencia entre la energía total de un sistema ideal con el mismo número de capas que las utilizadas para el cálculo del nanotubo con defecto, y la energía del nanotubo con la divacante que hemos obtenido en el cálculo con Fireball’96 más dos veces la energía del átomo libre:

$$\Delta E_{divac} \equiv |E_{ideal} - (E_{divac} + 2 \times E_{atomo})| \quad (3.5)$$

y hemos comparado esta diferencia de energía ΔE_{divac} con la $\Delta E_{monovac}$ que

habíamos calculado anteriormente:

$$\Delta \equiv |\Delta E_{divac} - 2 \times \Delta E_{monovac}| \quad (3.6)$$

Los resultados se recogen también en la tabla 3.3. De este modo podemos comparar correctamente $2 \times \Delta E_{monovac}$ con $\Delta E_{div lat}$ y $\Delta E_{div vert}$. Hemos encontrado que la formación de una divacante lateral es entre 6 y 7 eV más estable, para todos los tubos, que la formación de dos monovacantes, y que la energía de formación de una divacante vertical es entre 4 y 5 eV menor que la anterior, también para todos los tubos. Es decir, que según nuestro cálculos, las divacantes laterales son mucho más estables que las divacantes verticales y, aún en mayor medida, que dos vacantes separadas entre sí.

La densidad de estados

Las figuras 3.18, y 3.19 muestran la DOS (total y local para los átomos señalados) de los tres nanotubos para los dos tipos de divacantes. Como habíamos predicho, las DOS correspondientes a las dos orientaciones de la divacante lateral coinciden, como podemos comprobar en la figura 3.18, y por esta razón a partir de este momento sólo mostraremos la DOS (y la conductancia) de una de esas dos orientaciones.

Para los dos tipos de divacantes (vertical y lateral) el efecto es similar, aunque más acusado, que el que encontrábamos para la monovacante, ya que consiste esencialmente en un aumento de la DOS en el *plateau* que rodea al nivel de Fermi. Este aumento es, sin embargo, diferente para los dos tipos de divacantes, ya que para la lateral encontramos para todos los tubos un aumento de la DOS con una posterior disminución para energías por encima del nivel de Fermi, y, en el caso de la divacante vertical, sólo se percibe claramente este aumento para el nanotubo (10,10). Este efecto se verá con mayor claridad cuando analicemos la conductancia en el apartado siguiente.

En lo que respecta a la LDOS de los átomos vecinos a los eliminados, en el caso de la divacante vertical nos encontramos con sólo dos tipos de átomos no equivalentes; de este modo, la LDOS con mayor contribución a la DOS total presenta únicamente dos formas distintas, la de la LDOS asociada a los átomos A, B, E y F, y la asociada a los átomos C, D, G y H. Estas dos contribuciones se van asemejando cada vez más conforme aumenta el diámetro de los tubos. En la divacante lateral podemos diferenciar cuatro contribuciones distintas, cuyo parecido entre sí también aumentará con el tamaño de los tubos.

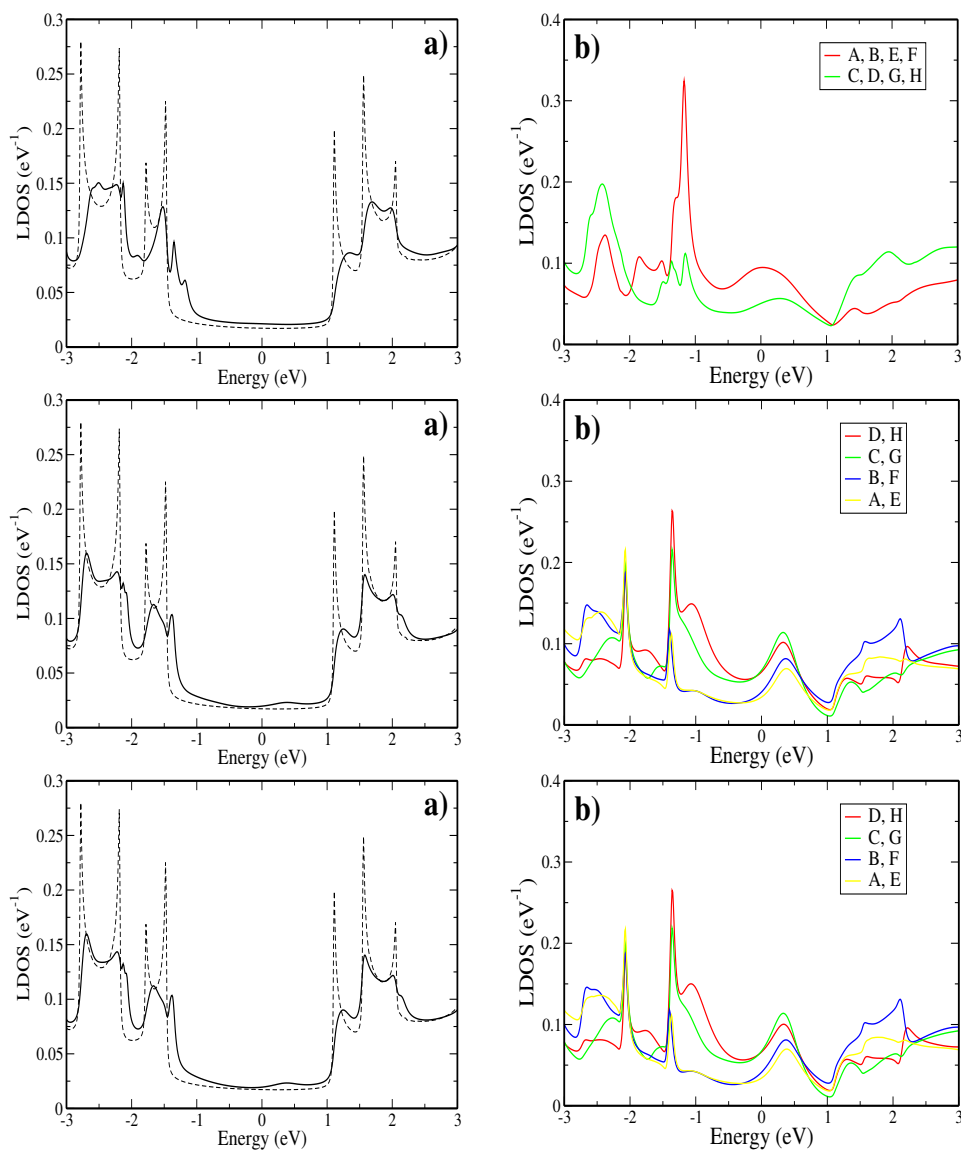


Figura 3.18: Efecto en la densidad de estados debido a la presencia de las divacantes vertical y lateral en el nanotubo (5,5): DOS/átomo del nanotubo ideal (línea punteada) y DOS/átomo del nanotubo con la divacante (línea sólida) para la divacante vertical (a), lateral izquierda (c) y lateral derecha (e). LDOS de los átomos más significativos para la divacante vertical (b), lateral izquierda (d) y lateral derecha (f).

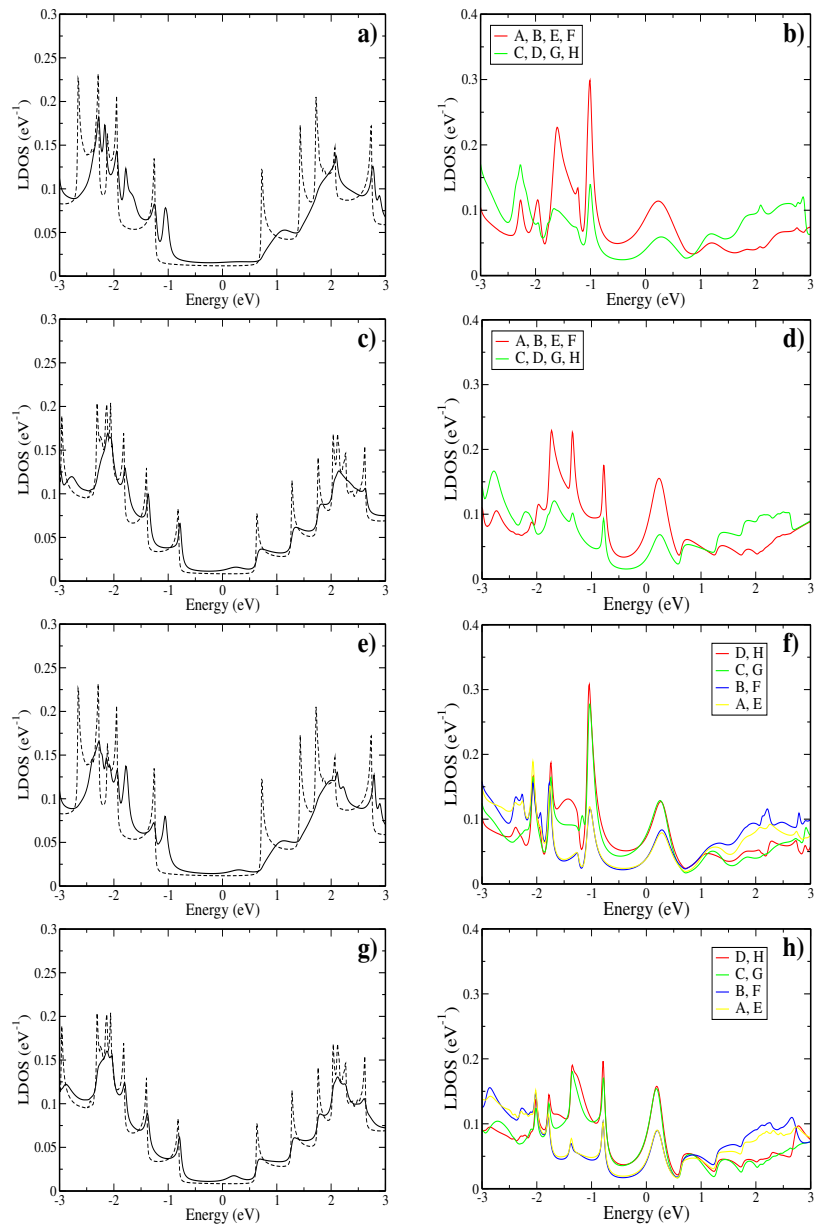


Figura 3.19: Efecto en la densidad de estados debido a la presencia de divacantes vertical y lateral en los nanotubos (7, 7) y (10, 10). Las líneas punteadas corresponden a la DOS/átomo del nanotubo ideal; las líneas sólidas a la DOS/átomo asociada a la divacante vertical para los tubos (7, 7) (a) y (10, 10) (c), y la divacante lateral para los tubos (7, 7) (e) y (10, 10) (g). LDOS de los átomos más significativos asociada a la divacante vertical para los tubos (7, 7) (b) y (10, 10) (d), y a la divacante lateral para los tubos (7, 7) (f) y (10, 10) (h).

Efectos en la conductancia

Si tomamos ahora en consideración el efecto causado en la conductancia (figuras 3.20 para la divacante vertical y 3.21 para la lateral), encontramos que es más dramático que el producido en el caso de la monovacante.

La consecuencia más general es el significativo descenso del valor de la conductancia en el nivel de Fermi respecto al caso ideal, pero también encontramos diferencias en cuanto al número y forma de los *dips* que aparecen:

- En el caso de la divacante vertical, encontramos, para todos los tubos estudiados, la aparición en la conductancia de una gran depresión, que alcanza su valor mínimo de $\approx 1 G_0$ muy cerca del nivel de Fermi, en el caso de (5,5), y a ≈ 0.2 eV por encima de E_F para los nanotubos (7,7) y (10,10).

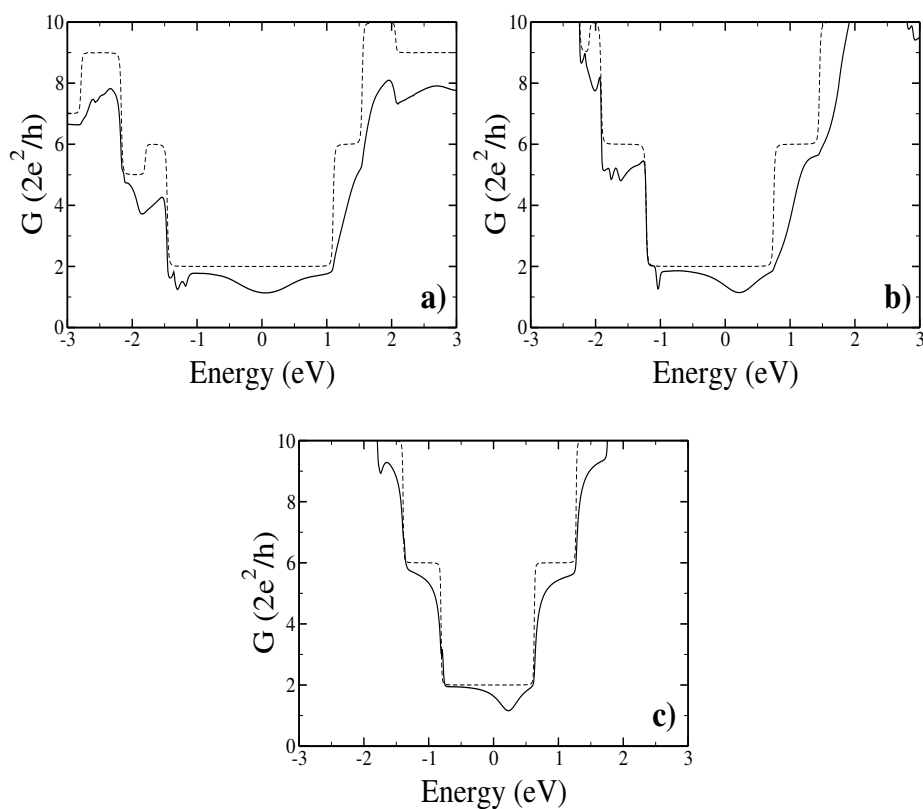


Figura 3.20: Efecto en la conductancia debido a la presencia de una divacante vertical en los nanotubos (5,5) (a), (7,7) (b) y (10,10) (c).

- La perturbación causada por la divacante lateral es aún más grande que la que encontramos en el caso anterior, lo que se ve reflejado en el valor de la conductancia al nivel de Fermi, mayor que el de la conductancia para la divacante vertical.

En la conductancia como función de E para la divacante lateral también aparece un *dip* para valores de energía ≈ 0.2 eV por encima del nivel de Fermi, aunque de aspecto más irregular que el que encontrábamos en el caso anterior. El valor mínimo de esta depresión es también $\approx 1 G_0$ para todos los tubos.

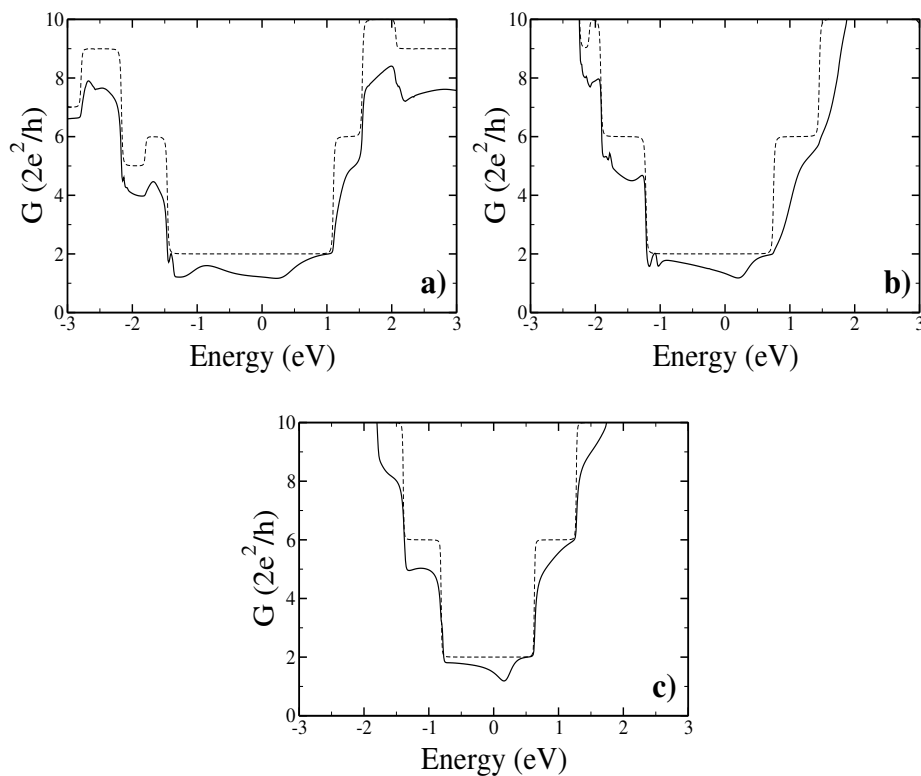


Figura 3.21: Efecto en la conductancia debido a la presencia de una divacante lateral en los nanotubos (5, 5) (a), (7, 7) (b) y (10, 10) (c).

El valor de $G(E_f)$ con una única divacante vertical y lateral para los tres nanotubos, así como la energía ganada por el sistema en cada caso, están recogidos en la tabla 3.4.

Nanotubo	G/G_0	$G_{defecto}/G_{ideal}$
(5, 5) lateral	1.09	0.545
(5, 5) vertical	1.00	0.5
(7, 7) lateral	1.24	0.62
(7, 7) vertical	1.27	0.635
(10, 10) lateral	1.40	0.7
(10, 10) vertical	1.60	0.8

Tabla 3.4: Nanotubos (5, 5), (7, 7) y (10, 10) con una divacante lateral y vertical: conductancia (en unidades de $2e^2/h$) y relación $G_{defecto}/G_{ideal}$.

3.3. Conclusiones

Hemos presentado en este capítulo el efecto que la presencia de mono- y divacantes aisladas a temperatura cero producen en las propiedades de transporte de nanotubos de carbono *armchair* de capa única. En particular, hemos elegido nanotubos con quiralidades (5, 5), (7, 7) y (10, 10).

El análisis del transporte podemos dividirlo en dos partes. En la primera, utilizando un código de primeros principios con una base de orbitales localizados, se han buscado las geometrías más favorables energéticamente para cada uno de los nanotubos y para cada defecto; esto nos dará las posiciones más estables de los átomos, que se reordenan, formando enlaces entre sí, y tienden a ocupar el espacio que ocupaba el átomo eliminado. En esta primera etapa obtenemos la base relajada de los nanotubos y el hamiltoniano efectivo tipo *tight-binding* del sistema, que introduciremos en nuestro formalismo de funciones de Green para calcular la densidad de estados y la conductancia de cada uno de los nanotubos objeto de estudio; ésta será la segunda etapa del análisis.

Nuestros resultados pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

- La presencia de las monovacantes altera sólo muy débilmente la densidad de estados –y, por tanto, la conductancia– de los nanotubos, principalmente en el caso de nanotubos con mayor diámetro. El valor de la conductancia en el nivel de Fermi para cada uno de los tubos desciende, con respecto al valor para un nanotubo ideal, entre un 2% para el (10, 10) y un 8.5% para el (5, 5).

- En el caso de las divacantes debemos distinguir entre las dos orientaciones posibles, lateral y vertical. Ésta última es mucho menos estable (en torno a unos 2 eV para los tres tipos de nanotubo) que la lateral, y por esa razón no la hemos incluido en los cálculos posteriores de la conductancia de un nanotubo con un mayor número de defectos.

La perturbación producida por las divacantes es más grande que la causada por las monovacantes. El valor de $G(E_f)$ para la divacante vertical disminuye entre un 20 % para el (10,10) y un 50 % para el (5,5). Para la divacante lateral esta disminución es aún mayor, y varía entre un 30 % y un 45.5 % para los nanotubos (10,10) y (5,5), respectivamente.

- El uso de técnicas *tight-binding* para el cálculo de la estructura electrónica de los sistemas con defecto no es suficientemente realista; la pérdida de la simetría electrón-agujero provoca que el comportamiento de la conductancia para energías por debajo del nivel de Fermi sea diferente al que se obtiene para valores superiores a éste.
- Una completa relajación de la estructura es necesaria también para recoger los efectos debidos a la reordenación de los átomos hacia otras posiciones más estables; la eliminación de uno o dos átomos da lugar a la aparición de enlaces que quedan libres, pero una adecuada optimización de la geometría permite que algunos de esos enlaces se saturen, de modo que la estructura electrónica del nanotubo con defecto antes y después de la relajación sera muy diferente, y determinará que sus propiedades de transporte también lo sean.

CAPÍTULO 4

Transporte electrónico en nanotubos de carbono. Localización

En el capítulo anterior hemos estudiado la perturbación que un solo defecto causa en la estructura atómica y electrónica de un nanotubo infinito , provocando, en consecuencia, cambios en sus propiedades de transporte.

El presente capítulo está ahora dedicado a estudiar el transporte electrónico en nanotubos con distintas concentraciones de defectos; particularmente, analizaremos cómo el *scattering* producido por un pequeño número de divacantes puede, en las condiciones adecuadas, cambiar el régimen de transporte desde el balístico, propio de un nanotubo ideal, a uno de localización fuerte de Anderson, característico de sistemas mesoscópicos con desorden.

Recordaremos, en primer lugar, en qué consiste y bajo qué condiciones podemos esperar la presencia de un régimen localizado en sistemas mesoscópicos. A continuación, estudiaremos cómo los defectos que analizábamos en el capítulo anterior, y que aparecen de manera habitual en nanotubos de carbono, pueden ocasionar un cambio en el régimen de transporte de los nanotubos, dando lugar a una variedad de fenómenos de gran interés desde el punto de vista de la física mesoscópica más fundamental. Veremos, además, que la localización en los nanotubos provoca un espectacular cambio en las propiedades de transporte de los

mismos, y que para conseguir su rendimiento óptimo en distintas aplicaciones tecnológicas es esencial controlar el número y la naturaleza de los defectos que se producen durante los procesos de síntesis y de manipulación.

4.1. Transporte en sistemas mesoscópicos

Comenzaremos esta sección explicando qué se entiende por localización y cuáles son las características más importantes de este régimen.

Para situar la localización en un contexto más general, continuaremos recordando cuáles son los diferentes regímenes de transporte que podemos encontrar en sistemas mesoscópicos, y cuáles son las condiciones bajo las cuales se presenta uno u otro. Veremos cómo en los nanotubos de carbono se dan las condiciones necesarias para que el fenómeno de la localización esté efectivamente presente en ellos.

También veremos que los sistemas unidimensionales son especialmente sensibles a los efectos del desorden, y estudiaremos la manera correcta de calcular las magnitudes relevantes para el análisis del transporte en estos sistemas tan especiales.

Y, finalmente, resumiremos los indicios de la presencia del fenómeno de la localización en los nanotubos que se han encontrado hasta la fecha.

4.1.1. Localización y regímenes de transporte

La localización de Anderson

La localización es un fenómeno que puede aparecer en un amplio rango de sistemas, dentro de los cuales se encuentran los sistemas mesoscópicos. El factor que determina su aparición es, como veremos a lo largo de este capítulo, la presencia de *desorden* [97].

El transporte electrónico en sistemas mesoscópicos se describe, cuando el grado de desorden en dichos sistemas es pequeño, mediante la teoría cuasi-clásica de Bloch-Boltzmann. Sin embargo, cuando el desorden se hace muy grande, esta teoría deja de tener validez, y aparecen ciertos efectos que son, en cierta manera, “anti-intuitivos”. Uno de ellos es, por ejemplo, que la relación $d\rho/dT$ se hace negativa (donde ρ es la resistividad del sistema, y T la temperatura), al contrario de lo que sucede para sistemas con *scattering* débil (en los que la resistividad siempre aumenta con la temperatura). Este tipo de comportamientos “anómalos” (como $d\rho/dT < 0$) aparece en sistemas desordenados de baja dimensionalidad, tales como películas delgadas o cables, siempre que la temperatura sea suficientemente baja (ver, por ejemplo, los reviews [98,99]). El desorden es, también, un

factor relevante en sistemas en tres dimensiones, ya que juega, aparentemente, un importante papel en la transición metal-semiconductor [97].

En realidad, cuando el desorden es suficientemente grande puede aparecer en los sistemas mesoscópicos un nuevo régimen, en el que se producen efectos muy diferentes a los predichos por la teoría cuasi-clásica: Este régimen es el conocido como *régimen de localización (fuerte) de Anderson*. La idea básica de este régimen es que un desorden suficientemente fuerte puede *localizar* un estado [97]: La envolvente de la función de onda correspondiente a ese estado decaerá, generalmente de forma exponencial, a distancias alejadas del centro de localización.

El concepto de localización se introdujo por vez primera en el trabajo de pionero de Anderson [97], en el que el autor estudiaba la ausencia de transmisión de los electrones en una red con algún tipo de desorden aleatorio, y en la que el transporte se producía a través de saltos entre sitios localizados. Tradicionalmente se pensaba que el *scattering* por medio de un potencial aleatorio producía la pérdida de coherencia de fase de la onda Bloch, pero se consideraba que la función de onda permanecía extendida a través del sistema. En su modelo sencillo, Anderson introdujo el desorden variando aleatoriamente la energía de unos sitios a otros, y demostró que, si el desorden era suficientemente fuerte, se podía evitar completamente la difusión de los electrones a través de la red. En general, la función de onda se localizaría, y decaería de forma exponencial con la distancia. La localización de los estados electrónicos se debe, por lo tanto, a las interferencias que se producen entre las funciones de onda electrónicas al ser parcialmente reflejadas –y transmitidas– por cada centro de *scattering*.

La idea de que la resistencia de sistemas 1D desordenados crece exponencialmente con la longitud de los mismos ha estado presente desde entonces [17, 19, 100–107], y se ha demostrado rigurosamente que, para cualquier grado de desorden, en sistemas 1D *todos* los estados están localizados [100, 101].

Thouless [108], además, estudió la localización en cables largos no unidimensionales, y encontró que la localización 1D se manifiesta no solamente en sistemas “matemáticamente unidimensionales”, sino también en cables realistas delgados (con una pequeña sección eficaz). Sus conclusiones, además, pusieron de manifiesto que es necesario tener en cuenta el efecto de la temperatura finita para poder explicar satisfactoriamente los experimentos.

Regímenes de transporte. Longitudes características

En el estudio del transporte en sistemas mesoscópicos se distinguen distintos regímenes –entre ellos, el de localización–, que determinan el comportamiento del sistema y sus propiedades electrónicas.

Se suelen definir, además, unas longitudes, características del movimiento

electrónico, que ayudan a determinar el régimen de transporte en el que puede encontrarse un sistema mesoscópico. Las de mayor interés en nuestro caso son [109]: la *longitud de relajación del momento*, L_m , que es la distancia que recorre un electrón antes de perder su momento inicial ¹; la *longitud de coherencia de fase*, L_ϕ , que se puede definir como la longitud a lo largo de la cual un electrón conserva la mayor parte de su fase ²; y la *longitud de localización* L_0 , que puede interpretarse como la extensión del estado localizado. Por supuesto, L , la longitud del sistema que estamos considerando, es también una magnitud relevante.

En general, para clasificar los distintos regímenes de transporte debemos distinguir, primeramente, entre los casos en los que aparecen fenómenos de carácter mecano-cuántico y los que no:

- En el llamado régimen *clásico*, $L_\phi \ll L$, y la coherencia de la fase de las funciones de onda electrónicas se pierde debido a choques de carácter inelástico ³; en este régimen podemos, por lo tanto, ignorar la naturaleza ondulatoria de los electrones, y, con ella, las interferencias que se producen entre sus funciones de onda. En este régimen, el sistema obedece la ley de Ohm, y la resistencia al paso de los electrones es proporcional a la longitud L que éstos recorren.
- Si los efectos inelásticos no son importantes (de modo que la coherencia de fase se mantiene a lo largo del sistema), la resistencia en el cable estará controlada por la propagación de los electrones coherentes, y el sistema entrará en lo que se conoce como régimen de *difusión cuántica*. En función del grado de desorden existen varios regímenes dentro de este caso:
 - Si no existe ningún mecanismo de *scattering*, es decir, si $L \ll L_\phi, L_m$, se considera que el sistema se encuentra en un régimen de transporte *balístico*. En ese caso, tal y como vimos en la sección 3.1.3 para un nanotubo ideal, la conductancia al nivel de Fermi vendrá dada por $G = G_0 M$, donde M es el número de canales en el nivel de Fermi (dos para el nanotubo ideal), y G_0 es el *cuanto* de conductancia.

¹El electrón, a lo largo de esa longitud, irá perdiendo en sucesivos choques con centros de *scattering* parte de su momento, y es al final de este recorrido cuando podremos considerar que su momento es diferente al que tenía inicialmente. En ocasiones esta longitud se conoce como *recorrido libre medio*

²Únicamente centros de dispersión dinámicos (tales como fonones, o impurezas estáticas con un grado de libertad interno) son capaces de cambiar la fase del electrón. Los centros de dispersión estáticos, como defectos del tipo de los que hemos estudiado en el capítulo anterior, sólo contribuirán a cambiar el momento.

³Es en este régimen donde se encontrarían los sistemas del tipo líquido de Luttinger.

- Si $L_0 < L < L_\phi$ ⁴, el sistema entrará dentro del régimen localizado –fuerte– de Anderson.

El régimen de localización de Anderson se caracteriza, como ya hemos adelantado, por el crecimiento exponencial de la resistencia con la longitud del sistema. A partir de ahora centraremos nuestra atención en el fenómeno de la localización fuerte, que bajo ciertas condiciones se hace presente, como veremos, en los nanotubos de carbono.

La longitud de localización L_0 suele expresarse en términos de L_m como $L_0 = M L_m$, donde M es el número de canales. Esto explica por qué es tan difícil encontrar el régimen localizado en metales normales, ya que el número de canales de estos sistemas suele ser muy grande. Sin embargo, como ya hemos visto (3.1.3), $M = 2$ para los nanotubos de carbono, lo que explica, junto con la evidencia de que la longitud de coherencia de fase de los nanotubos puede llegar a ser de hasta una micra [77–79], la presencia de estados localizados en los mismos.

4.1.2. Desorden en sistemas unidimensionales. Cálculo de promedios

En sistemas macroscópicos la resistividad ρ –y, por lo tanto, la conductividad σ , su magnitud inversa– no depende, en general, ni de la longitud del cable ni del voltaje aplicado, sino únicamente del material. Cuando el tamaño del cable es comparable a las longitudes características asociadas al movimiento de los electrones (definiremos las más importantes en la siguiente sección), ρ –y con ella σ – se vuelven dependientes de la longitud debido a efectos cuánticos: Efectivamente, en el régimen cuántico los electrones se comportan como ondas, y pueden sufrir interferencias dependiendo de las condiciones de contorno y de las impurezas presentes en el material. En estos sistemas, la transmisión a través de centros de *scattering* estáticos dependerá (al igual que en un sencillo modelo unidimensional de varias barreras de potencial situadas en posiciones aleatorias) de la energía con la que incide el electrón y de la distancia entre los centros de dispersión [110]. Debido a la naturaleza ondulatoria de los electrones, la resistencia total R del sistema ($R \sim \rho L$, siendo L la longitud del sistema) no se puede calcular simplemente sumando las resistencias debidas a cada barrera, sino que habrá que añadir un término de interferencia; al aumentar el número de centros dispersores, este término no aditivo en la resistencia se traducirá en la dependencia exponencial de la misma con la longitud del sistema, que podremos expresar

⁴Para que la localización pueda detectarse en los experimentos es necesario que L sea del orden de $\approx 3\text{--}10 L_0$, de modo que el término exponencial que gobierna la caída de la conductancia no sea demasiado pequeño.

como

$$R \sim R_0 e^{\frac{L}{L_0}} \quad (4.1)$$

donde R_0 es el *cuanto* de conductancia, L la longitud del sistema y L_0 la *longitud de localización*.

Una de las características más especiales del estudio de sistemas mesoscópicos con desorden es que resulta muy difícil predecir de manera universal algunas de sus propiedades basándonos simplemente en el comportamiento de un sistema concreto. Como acabamos de mencionar, la transmisión en estos sistemas es altamente dependiente de la energía del electrón incidente y de la posición de los centros dispersores en cada sistema. Por lo tanto, para cada configuración particular de defectos –y para cada electrón con una energía dada– la transmisión podrá adoptar formas muy distintas y será, en principio, imposible de predecir, salvo que conozcamos de manera exacta la distribución de las barreras que se oponen a la difusión de los electrones en el sistema.

Por lo tanto, se hace necesario realizar un estudio estadístico de sistemas que presenten las mismas características “macroscópicas” (por ejemplo, la misma concentración y el mismo tipo de defectos), pero con diferentes características “microscópicas” (como distinta distribución de los mismos). Estos conceptos son, como vemos, similares a los de las *colectividades* que se utilizan en Mecánica Estadística, y llamaremos a partir de ahora *colectividad* a un conjunto de sistemas (en nuestro caso serán los nanotubos de carbono) con la misma concentración de defectos pero con diferente distribución de los mismos.

La figura 4.1 muestra el logaritmo de la transmisión para un sistema 1D con desorden como función de la energía. Los agudos picos que se observan, y que son característicos de sistemas desordenados, tienen su origen en estados resonantes “atrapados” dentro del sistema debido al desorden. En un sistema desordenado, los niveles de energía no se extienden a lo largo de todo el sistema, sino que tienden a localizarse en una región determinada. Dado que la función de onda presenta un decaimiento exponencial, la probabilidad de la misma de escapar de ese estado mediante el “tuneleo” hacia otra región es muy pequeña, de modo que tendremos una energía resonante de la forma $\Delta E = e^{-\frac{L}{L_0}}$, donde l es la distancia al borde más próximo. Si los electrones que inciden en el sistema tienen una energía comprendida en el rango ΔE , pueden “tunear” a alguna de esas resonancias, con lo que su probabilidad de transmisión se incrementaría en gran medida.

La alta sensibilidad de la transmisión a la configuración particular de un sistema en una dimensión se traduce en fuertes fluctuaciones de la resistencia [110], que no disminuyen con la longitud del sistema. Hemos de tener en cuenta, por lo tanto, que, si para un sistema concreto la resistencia R se calcula simplemente como el inverso de la conductancia G , los promedios de G y R no están

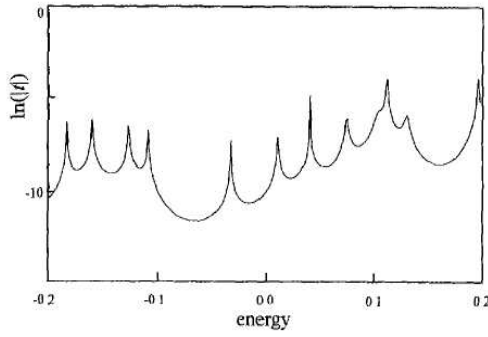


Figura 4.1: Coeficiente de transmisión para un modelo 1D desordenado de tipo *tight-binding*, calculado por Pendry [110].

relacionados de la misma manera, ya que

$$\bar{R} \neq 1/\bar{G} . \quad (4.2)$$

De hecho, la media de la resistencia está dominada por valores muy grandes de R , mientras que la media de la conductancia está dominado por valores muy pequeños de R . Además, si analizamos las resistencias de una muestra formada por un número elevado de sistemas unidimensionales desordenados veremos que obedece a una distribución de tipo \ln -normal [110]. Por lo tanto, las medias de R y de $1/R$ estarán dominadas por una fracción muy pequeña de las resistencias de la muestra y, además, dado que $\ln(R)$ presenta una distribución normal, es la magnitud $\ln(R)$ (y sus momentos) la que es relevante para el estudio de las propiedades del sistema relacionadas con la transmisión. Por lo tanto, la teoría relacionada con el fenómeno de la localización ha estado siempre relacionada con $\ln(R)$ en vez de con R (por ejemplo, [104, 106]). Ése es el motivo por el que, en nuestros cálculos, no debemos promediar sobre las conductancias de nuestros nanotubos, sino que tendremos que calcular, en primer lugar, las resistencias asociadas a cada una de ellas, y *hacer el promedio sobre los logaritmos de estas resistencias*.

4.1.3. Localización en nanotubos

Desde que en 1998 se realizaran las primeras medidas de la conductancia [111] sobre un nanotubo multicapa telescópico, muchos han sido los intentos, tanto experimentales como teóricos, para determinar los regímenes de transporte en los que podrían hallarse los nanotubos de carbono. La posibilidad de que el régimen de localización estuviera presente en los nanotubos de carbono ha sido, también

desde un principio, objeto de discusión y de análisis. Distintos experimentos y cálculos teóricos han presentado indicios de un comportamiento no lineal de la resistencia de los nanotubos con la longitud de los mismos. En muchos casos, sin embargo, los experimentos se han realizado bien sobre grupos de nanotubos (es decir, las medidas no se han tomado sobre nanotubos aislados) [112, 113], bien sobre nanotubos de capa múltiple extendidos telescópicamente [114]. Sin embargo, en uno de los pocos experimentos realizados sobre nanotubos de capa única, Kong *et al* [85] encontraron evidencias claras de transporte coherente y de interferencias entre las funciones de onda electrónicas, que se manifestaban en fluctuaciones de la conductancia como función de la energía de Fermi. Para varios valores de energía se encontraron resonancias con ondas estacionarias en tubos de longitud finita, así como estados localizados, que los autores atribuyeron a la presencia de imperfecciones.

Cálculos teóricos [115–117] se han esforzado en predecir el régimen de transporte de los nanotubos en presencia de distintos tipos de desorden; los resultados de todos estos estudios han sido dispares, y ninguno ha resultado concluyente.

Medir la resistencia de nanotubos aislados a lo largo de un mismo nanotubo no es algo en absoluto sencillo, y de ahí la dificultad para obtener conclusiones claras. Las primeras evidencias experimentales definitivas del comportamiento no lineal de la resistencia como función de la longitud de los tubos (característico de la localización) fueron publicadas en 2002 por Pedro J. de Pablo *et al* [89]. Nuestros colaboradores experimentales desarrollaron una novedosa técnica que les permitió caracterizar las propiedades de transporte electrónico de nanotubos aislados de capa única, midiendo la resistencia en diferentes puntos a lo largo del mismo nanotubo ⁵. El experimento muestra un inequívoco comportamiento no lineal de la resistencia de los tubos frente a la longitud de los mismos, que se atribuye a la presencia de centros de *scattering*, y que son una clara evidencia de transporte coherente de los electrones a lo largo de los nanotubos.

Sin embargo, han sido necesarios más experimentos, así como simulaciones teóricas de las medidas experimentales, para acabar de demostrar la presencia del régimen localizado en los nanotubos y poder cuantificar, además, el grado de desorden necesario para su aparición [86].

El trabajo teórico que aquí se presenta se desarrolló en gran medida de forma paralela a estos últimos experimentos, por lo que explicaremos en primer cómo se realizaron y qué resultados se obtuvieron, antes de explicar de forma detallada los cálculos que contribuyeron a aclararlos.

⁵En la sección 4.2.1 explicaremos más detalladamente el método experimental.

4.2. El transporte en nanotubos con defectos:

El nanotubo (10, 10)

En el presente capítulo analizaremos los resultados obtenidos para el nanotubo de tipo (10, 10), comparándolos con los datos experimentales encontrados por nuestros colaboradores para tubos de las mismas características. El esquema que hemos utilizado es el mismo que seguiremos más adelante para analizar los nanotubos del tipo (5, 5) y (7, 7); por eso dedicaremos las secciones 4.2.2, 4.2.4 y 4.2.1 al estudio del (10, 10), y nos limitaremos en la sección 4.3 a estudiar las modificaciones que el diámetro del tubo introduce en las propiedades de la conductancia.

Empezaremos, como ya hemos adelantado, resumiendo el experimento llevado a cabo por nuestros colaboradores y las conclusiones que se siguen de los resultados de sus medidas.

Continuaremos explicando de qué manera introducimos los defectos en nuestros cálculos teóricos; empezaremos con el transporte a temperatura cero y estudiaremos cómo varía la conductancia con la longitud de los tubos y cómo se han de calcular los promedios para obtener un comportamiento “universal” de la resistencia, válido para cualquier distribución de defectos. Estos cálculos iniciales nos proporcionarán algunas características muy interesantes de la conductancia; son rasgos propios del transporte en sistemas a baja temperatura, que no se observan generalmente en los experimentos, ya que éstos suelen realizarse a temperaturas relativamente altas. Veremos cómo un análisis realista requiere realizar una estadística sobre *colectividades* o grupos de nanotubos con la misma densidad de defectos pero cuya distribución sea distinta para los distintos nanotubos que forman el grupo.

Posteriormente veremos cómo afecta la temperatura a las conductancias calculadas para cada tubo, y calcularemos nuevamente la conductancia promedio para cada *colectividad* con una concentración de defectos concreta. El estudio de la variación de la conductancia con la energía en función del número de defectos nos dará las claves para entender por qué las características fluctuaciones de la conductancia que encontramos a temperatura cero no aparecen a temperatura finita y, por tanto, no se reflejan tampoco en las medidas experimentales.

Finalmente, en la sección 4.4 compararemos de forma detallada nuestros cálculos con los resultados experimentales y veremos las posibles aplicaciones que desde el punto de vista tecnológico pueden obtenerse de nuestras conclusiones.

4.2.1. El experimento

Ya hemos mencionado que los primeros cálculos que realizamos nos llevaron a la idea de que el régimen de transporte de nanotubos con defectos podía no ser un régimen de tipo óhmico, sino más bien uno en el que la conductancia tuviera una dependencia exponencial con la longitud de los tubos. Estas primeras impresiones nuestras se vieron reforzadas por los experimentos [86,89] realizados por el grupo de Julio Gómez, en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid. Explicaremos a continuación brevemente cómo se llevaron a cabo las medidas de las resistencias.

El dispositivo experimental, mostrado en la figura 4.2a, consta de un sustrato aislante conectado a un electrodo macroscópico de Au, que se usa como electrodo fijo; el otro electrodo lo constituye una punta metálica de AFM (microscopio de fuerzas atómicas). Esta punta permite medir la curva de la corriente frente al voltaje ($I-V$) en función de la longitud de un nanotubo, definida por la distancia entre el electrodo fijo de Au y la punta metálica (o electrodo móvil). Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

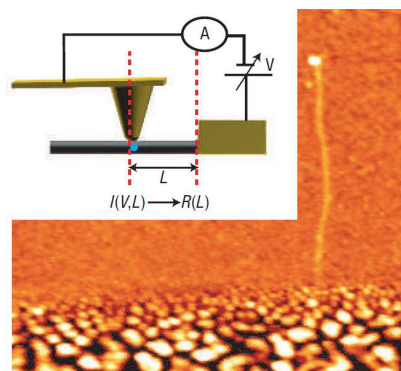


Figura 4.2: Imagen AFM de un nanotubo de carbono de capa única adsorbido sobre un sustrato aislante y conectado a un electrodo de Au. *Inset*: Esquema del dispositivo experimental, que muestra la punta metálica del microscopio AFM, el electrodo macroscópico de Au, el nanotubo y el circuito utilizado en las medidas.

El procedimiento seguido para medir la conductancia de los nanotubos es el siguiente: En primer lugar, se selecciona un nanotubo metálico de capa única de entre todos los que aparecen en la muestra (figura 4.2), y se obtiene la correspondiente curva $I-V$ para distintas distancias a lo largo del tubo. De esa curva se determina la resistencia a bajos voltajes (LVR) a lo largo del tubo, ajustando una línea recta a los datos alrededor del voltaje cero. De esta manera se obtiene una curva $R(L)$ para cada nanotubo estudiado. Este método de medida de la resistencia asegura durante todo el proceso de toma de datos un contacto óptimo

entre la punta AFM y el nanotubo, ya que el dispositivo experimental permite variar de forma controlada la fuerza aplicada sobre el nanotubo, consiguiendo el contacto óptimo sin deformar ni dañar de ningún modo el nanotubo.

Tras esta primera caracterización se bombardea la muestra, en sucesivas dosis, con un haz de iones Ar^+ con una energía de 120 eV. Después de cada dosis de irradiación se caracteriza de nuevo *el mismo nanotubo*, y se obtienen las correspondientes curvas $R(L)$ para cada dosis de irradiación (figura 4.3).

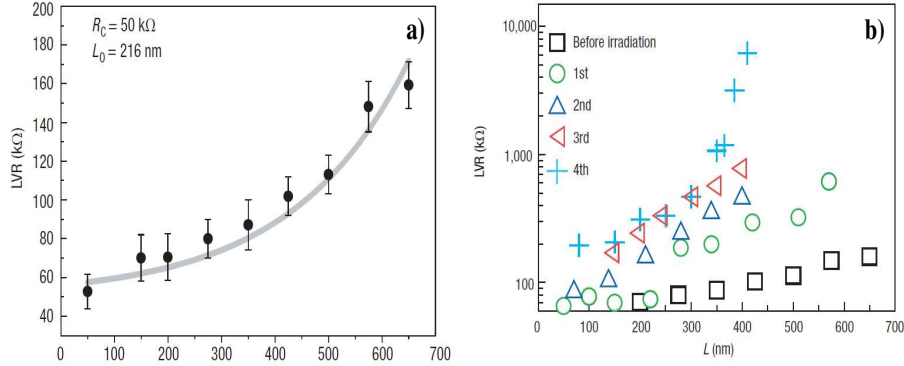


Figura 4.3: Gráfica semi-logarítmica de la resistencia a bajos voltajes frente a la longitud del nanotubo para un nanotubo de capa única de diámetro 1.4 nm, (a) antes y (b) después de de las cuatro dosis de irradiación consecutivas.

En todos los nanotubos así caracterizados (hasta un total de 14 nanotubos), las curvas $R(L)$ mostraban un comportamiento no lineal, típico de un régimen localizado. La resistencia a bajos voltajes se ajustó, por tanto, a una función de la forma

$$R(L) = R_c + \frac{1}{2} R_0 e^{L/L_0} \quad (4.3)$$

donde R_c es la resistencia de contacto (que en este caso es de $\approx 50 \text{ k}\Omega$, un valor habitual cuando se usan electrodos de Au); $R_0 = 1/G_0 = h/2e^2$, la inversa del *cuanto* de conductancia; y L_0 es una longitud característica que más tarde será la que conozcamos como *longitud de localización*.

Del ajuste de los datos experimentales a esa función puede determinarse, para cada nanotubo y para cada dosis de irradiación, el valor de L_0 . Tenemos que distinguir, sin embargo, entre la L_0 obtenida para el nanotubo antes de irradiar, que llamaremos $(L_0)_{inic}$, y la que calculamos después de cada bombardeo con Ar^+ , que denominaremos $(L_0)_{def}$. El motivo es que nos interesa conocer la dependencia de la conductancia del nanotubo con la concentración de defectos, y, como desconocemos el número y la naturaleza de los defectos inicialmente presentes en el nanotubo, hemos de eliminar su contribución a la resistencia

medida: De este modo, la caída en la conductancia medida tras cada irradiación será sólo debida a los defectos creados por el choque con los iones de Ar^+ . Para eliminar el efecto de las impurezas creadas en el nanotubo durante su proceso de síntesis hemos utilizado la regla de Matthiessen ⁶:

$$1/(L_0)_{tot} = 1/(L_0)_{inic} + 1/(L_0)_{def} \quad (4.4)$$

Así, $1/(L_0)_{tot}$ será la longitud de localización calculada directamente a partir de la resistencia medida, y utilizando la ecuación 4.4 podremos obtener la $1/(L_0)_{def}$ para varias concentraciones de defectos, siempre sobre el mismo nanotubo.

En la sección 4.4 haremos una comparación de los resultados experimentales con los cálculos teóricos, y veremos de qué modo podemos estimar la eficiencia del bombardeo con Ar^+ en número de defectos creados.

4.2.2. La inclusión de los defectos en los nanotubos

Comenzaremos por explicar el procedimiento que hemos usado para simular los defectos creados por la irradiación con Ar^+ en el nanotubo.

Tipos de defectos incluidos

En el capítulo anterior estudiábamos la perturbación que distintos tipos de defectos estructurales (vacantes y divacantes) causan en nanotubos aislados. De las simulaciones con Fireball'96 y de los resultados obtenidos en el cálculo de la conductancia para un único defecto en un nanotubo infinito llegábamos a las conclusiones siguientes:

- El descenso en la conductancia producido por una monovacante era mucho menor, para todos los tubos, que el producido por las divacantes, ya fueran laterales o verticales.
- En el caso de las divacantes, las laterales resultan ser, en todos los casos, mucho más estables (≈ 2 eV) que las verticales.

Por estos motivos, hemos decidido utilizar únicamente divacantes laterales –en sus dos posibles orientaciones, izquierda y derecha– en nuestros cálculos para nanotubos con distintas distribuciones de defectos. Para ello, cada vez que introducimos un nuevo defecto en el nanotubo a lo largo del cual vamos a calcular

⁶La regla de Matthiessen permite separar y estudiar de forma independiente distintas contribuciones a la resistencia de un material, cuando las posibles causas de *scattering* no están relacionadas entre sí y son, por tanto, independientes unas de otras. Esto se traduce en la suma de las resistencias *en serie* producidas por cada contribución .

la conductancia, elegimos, de manera aleatoria, una de las dos posibles orientaciones de la divacante. Como ya vimos, las dos orientaciones causaban el mismo efecto en la densidad de estados, y, por tanto, en la conductancia; con nuestros cálculos hemos comprobado que, como era de esperar, se obtienen los mismos valores utilizando las dos orientaciones que si únicamente utilizáramos una sola.

En cuanto a la presencia de monovacantes, es evidente que un cálculo realista exige incluirlas junto con las divacantes, en la misma proporción en la que aparecen en los experimentos. Sin embargo, no existen datos ni simulaciones teóricas, para todas las quiralidades que hemos estudiado, que indiquen la proporción en la que se encuentran los distintos tipos de defectos; el sistema utilizado para crecer las muestras y para crear los defectos es fundamental para determinar el tipo de impurezas que pueden presentar los nanotubos. Hemos realizado, sin embargo, cálculos de la conductancia para el nanotubo (10, 10) incluyendo monovacantes en la misma proporción que divacantes, y hemos llegado a la conclusión de que la caída en la conductancia producida por una monovacante frente a la divacante es tan pequeña que no altera el resultado de manera significativa. En la sección 4.2.6 presentamos, asimismo, cálculos realizados para el nanotubo (10, 10) incluyendo *sólo* monovacantes, si bien en una concentración muy elevada. Compararemos los resultados obtenidos con los que hemos encontrado para las divacantes, y veremos que su no inclusión está perfectamente justificada. En el caso de los demás nanotubos estudiados, la diferencia en la disminución de G provocada por la monovacante frente a la causada por la divacante es aún mayor, por lo que el efecto de incluir monovacantes en nuestros cálculos será aún menos acusado.

Distribución de los defectos en el nanotubo

En esta sección vamos a explicar cómo hemos distribuido los defectos en los nanotubos. Conviene aclarar que nuestros “observables”, o magnitudes características para cada nanotubo, son el número de defectos, N , y la distancia media entre ellos, d . Estas dos magnitudes determinan la concentración (o densidad) de defectos en un nanotubo dado. Para simplificar el procedimiento, hemos mantenido un número máximo fijo de defectos, para todos los nanotubos estudiados, y hemos variado la distancia media d entre ellos.

El número máximo de defectos que podemos introducir en nuestros cálculos ha sido fijado por problemas de precisión: Para densidades de defectos muy bajas, esto es, para d muy grandes, comprobamos que, al aumentar el número de defectos, el error introducido por la falta de precisión del cálculo se iba acumulando, y esto daba lugar a desviaciones de la curva G vs N del comportamiento real ⁷. De

⁷Para asegurarnos de que esta desviación es fruto únicamente de la falta de precisión del cálculo en nanotubos muy largos hemos realizado diversas pruebas, entre ellas, calcular la

acuerdo con estos cálculos, y para las densidades de defectos estudiadas, hemos comprobado que 25 defectos eran suficientes para conseguir la convergencia de nuestros resultados.

Los defectos se introducen en cada tubo de manera aleatoria; es decir, para una d fija, las distancias entre dos defectos en un mismo tubo pueden ser muy distintas entre sí, pero la distancia media de todas ellas será siempre la misma para todos los nanotubos pertenecientes al mismo grupo o colectividad. Por lo tanto, nanotubos con la misma distancia media entre defectos y con el mismo número de ellos pueden tener longitudes diferentes. Es necesario calcular una conductancia media –realizando un promedio de las conductancias de un número suficientemente grande de tubos–, así que la longitud particular de cada tubo no será una magnitud relevante, sino que lo que nos interesará será la longitud media, L , que se calcula como $L = N \cdot d$.

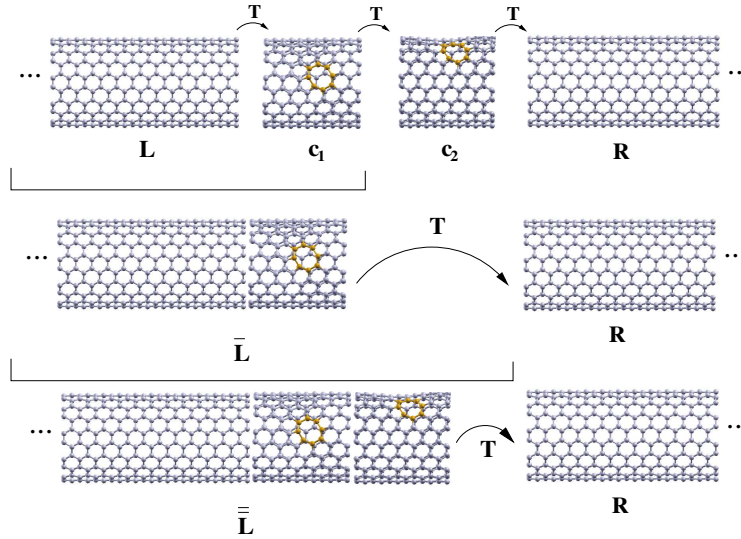


Figura 4.4: Esquema que muestra la inclusión de los defectos en un nanotubo. En cada paso i se introduce un bloque con defecto c_i (además de un cierto número de capas ideales), y se calcula la conductancia entre el sistema $\bar{L} = L + c_i$, donde L es el electrodo de la izquierda, y el electrodo de la derecha, consiguiendo así una curva $G(i)$ para la conductancia G en función de los defectos introducidos. T es la perturbación o *hopping* entre los bloques de nanotubo, como explicamos en el capítulo 1.

En la figura 4.4 podemos ver un esquema que muestra nuestro sistema para

conductancia de un mismo nanotubo de dos maneras: Proyectando los bloques de nanotubo hacia la izquierda (modo usual) y hacia la derecha; el número de defectos para el cual el valor de ambas conductancias empezaba a mostrar diferencias significativas es el que hemos tomado como límite superior para nuestros cálculos

el cálculo de la conductancia. Como contactos hemos simulado nanotubos ideales semi-infinitos, cuyas propiedades electrónicas se han calculado utilizando la técnica de decimación explicada en el apartado 1.2.3. Como ya vimos en la sección 1.2.3, para unir el semi-infinito ideal con el resto del nanotubo calculamos la función de Green de la superficie del semi-infinito y la introducimos –utilizando la ecuación de Dyson– en la función de Green de volumen del siguiente bloque de nanotubo. De este modo vamos añadiendo nuevos bloques de nanotubo, ideales o con el defecto, hasta alcanzar el otro contacto, que es otro tubo ideal semi-infinito. Cada vez que introducimos un nuevo bloque con defecto se calcula la conductancia, de modo que al final del cálculo tenemos una curva G vs N de la conductancia en función del número de defectos. Este procedimiento nos permite calcular la conductancia de tubos muy largos, de hasta varias micras de longitud, de una manera rápida y eficiente.

Los bloques de nanotubo con defecto son los bloques “relajados” que hemos obtenido en la simulación con Fireball’96. Así, el defecto estará inmerso en un bloque de 12, 10 o 6 capas, según se trate de un nanotubo (5,5), (7,7) o (10,10). Las distancias entre estos bloques se eligen de manera aleatoria para cada tubo, bien en el momento del cálculo de la conductancia, bien de acuerdo a una secuencia previamente calculada (esto nos permitirá, por ejemplo, calcular, para una configuración de defectos dada, el valor de la conductancia para distintas energías). También de forma aleatoria se determina la rotación alrededor del eje del tubo que se aplica a cada defecto. En la figura 4.4, por ejemplo, las divacantes situadas en los bloques c_1 y c_2 corresponden a distintas rotaciones. Las rotaciones no introducen cambios sustanciales en la conductancia: Para una distribución de defectos fija existen, por supuesto, diferencias en el valor de la conductancia calculada rotando las divacantes o dejándolas siempre en la misma posición en torno al eje del tubo; pero, para un conjunto de distribuciones aleatorias de defectos, si calculamos la conductancia *para todos los tubos* con y sin rotar los defectos, la conductancia promedio de las conductancias para cada tubo prácticamente no varía.

Para poder comparar con el experimento, y dado que una configuración concreta de los defectos determina un valor final de G distinto al de otra configuración, para cada densidad fija de defectos hemos calculado una conductancia media como la media de las conductancias de un número muy elevado (≈ 100) de nanotubos, con la misma densidad de defectos. Este número tan elevado de nanotubos es necesario para garantizar que nuestro promedio de logaritmos es, en realidad, una media fiable. Para establecer este número, empezamos calculando la media para una muestra pequeña de nanotubos, que fuimos aumentando hasta que comprobamos que añadir más nanotubos no alteraba el valor del promedio.

4.2.3. El transporte a temperatura cero

Como ya hemos dicho, hemos empezado por estudiar el transporte a temperatura cero, para, una vez entendido éste, completar nuestro análisis añadiendo los efectos de temperatura finita .

Cálculo de la conductancia para una densidad fija

Antes de analizar el transporte para distintas densidades de defectos vamos a explicar de qué manera hemos realizado los cálculos para una distancia media d entre defectos dada. Una vez fijado el número máximo de defectos (que de ahora en adelante será siempre de 25 para el nanotubo (10,10)) y la distancia d , calculamos la conductancia *en función del número de defectos* para un conjunto de ≈ 100 tubos (introduciendo, como explicábamos en la sección 1.2.3 del capítulo 1, y en la sección anterior, un bloque con defecto en cada paso, y calculando la conductancia entre el nanotubo semi-infinito con los defectos y el electrodo de la derecha); en cada uno de esos nanotubos los defectos están situados –y rotados– de manera diferente, pero en todos ellos se mantiene la misma distancia media d . Para poder comparar directamente nuestros resultados con las medidas

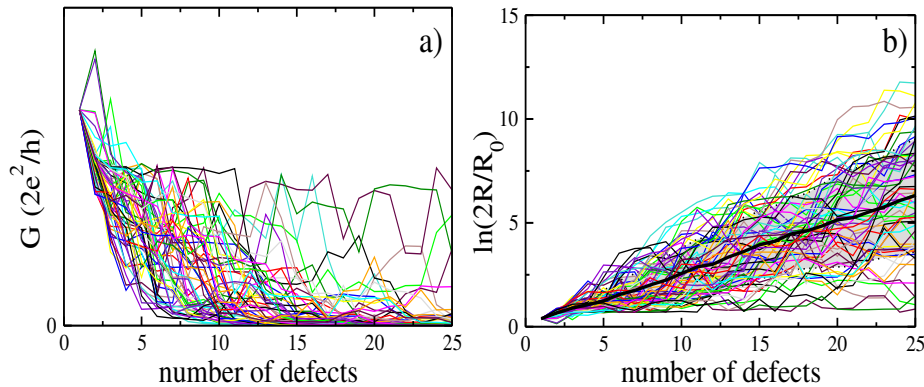


Figura 4.5: a) Conductancia en función del número de defectos para nanotubos (10,10) con $d = 75.5$ nm y parte (≈ 60) del total de distribuciones de defectos calculadas. b) Logaritmo de las resistencias correspondientes a las distribuciones de defectos de a). La línea negra gruesa es el promedio en logaritmos, calculado como se explicó en la sección 4.1.2. La zona sombreada en gris delimita la dispersión –calculada como la desviación cuadrática media– respecto al promedio.

experimentales de la resistencia hemos calculado, además de la conductancia para cada configuración de defectos, el logaritmo neperiano de su resistencia, esto es, $\ln(R/R_0) = \ln[1/(G/G_0)]$, donde el factor 1/2 adicional proviene del ajuste al

número de canales del nanotubo en el nivel de Fermi (y que ya encontrábamos en la ecuación 4.3.)

La figura 4.5 (en la página anterior) muestra la conductancia (a) y el logaritmo de las resistencias (b) a temperatura cero como función del número de defectos para aproximadamente la mitad de los ≈ 100 nanotubos (10, 10) que hemos estudiado. En cada uno de ellos se han introducido 25 defectos según distintas secuencias aleatorias; la distancia media entre los defectos para todos los casos es de $d = 75,5$ nm. Para cada una de las curvas $\ln(2R/R_0)$ vs N de la figura 4.5b hemos utilizado el mismo color que para la curva G vs N correspondiente a la misma distribución de divacantes.

La figura muestra una gran dispersión en los valores de las conductancias (y, por tanto, en los logaritmos de sus resistencias). Esta dispersión (que aparece señalada en la figura 4.5b con un sombreado gris) nos indica que, a temperatura cero, la conductancia –y por tanto la resistencia– de los nanotubos resulta ser muy sensible a la configuración particular de los defectos presentes en cada nanotubo. Para mostrar con claridad esta extrema dependencia en la distribución de los defectos hemos seleccionado en la figura 4.6 algunas de las curvas de la figura 4.5. En esta figura podemos apreciar las fuertes fluctuaciones de cada curva en el valor de G (o de $\ln(2R/R_0)$), que son distintas para cada configuración aleatoria de defectos, y que demuestran la elevada sensibilidad de la conductancia a las características particulares de cada nanotubo.

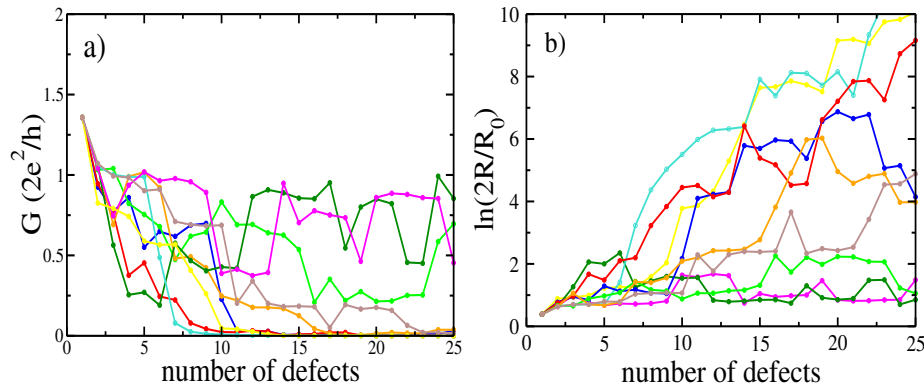


Figura 4.6: a) Conductancia en función del número de defectos para nanotubos (10, 10) con $d = 75.5$ nm y distintas distribuciones de defectos. b) Logaritmo de las resistencias correspondientes a las distribuciones de defectos de a).

Por lo tanto, es necesario hacer un tratamiento estadístico, que nos permita promediar todas las posibles configuración de defectos –o sobre un número significativo de ellas– para extraer un comportamiento general de la conductancia que no dependa de la distribución concreta de las imperfecciones de un nanotu-

bo. Para calcular dicho promedio sobre el conjunto de ≈ 100 nanotubos con la misma d entre defectos, tendremos que tener en cuenta lo explicado en la sección 4.1.2, y realizar el promedio *no sobre las conductancias, sino sobre el logaritmo neperiano de las resistencias*. La magnitud promedio relevante en nuestro caso será, pues,

$$\bar{R} = \sum_{i=1}^N \frac{\ln(2R/R_0)}{N} = \sum_{i=1}^N \frac{\ln(2G_0/G_i)}{N}, \quad N \approx 100 \quad (4.5)$$

El promedio así calculado se muestra también en la figura 4.5b, y presenta un claro comportamiento exponencial como función del número de defectos, N , de los tubos (o, equivalentemente, de su longitud L). Este comportamiento exponencial, característico de sistemas con localización fuerte de Anderson, concuerda con los resultados obtenidos en los experimentos.

El transporte con distintas densidades de defectos para $T = 0$

Hemos analizado el transporte en los nanotubos para densidades de defectos muy variadas. El procedimiento que hemos seguido ha sido el siguiente: Hemos seleccionado –para el cálculo a temperatura cero– diez distancias medias d , comprendidas entre 2.9 nm y 75.5 nm⁸, y hemos calculado para cada d , de la manera que explicamos en la sección anterior, el promedio en los logaritmos de las resistencias sobre ≈ 100 configuraciones distintas de defectos compatibles con esa d .

La figura 4.7a muestra los promedios de $\ln(2R/R_0)$ así calculados, como función del número de defectos, para las diez distancias medias entre divacantes escogidas. Para todas las densidades de defectos que hemos estudiado se observa el claro comportamiento exponencial con la longitud de los nanotubos típico de la localización de Anderson.

Al igual que se hizo con los datos experimentales, podemos entonces ajustar los promedios para cada d a la expresión

$$R(L) = \frac{1}{2} R_0 e^{L/L_0} \quad , \quad (4.6)$$

equivalente a 4.3 salvo por la eliminación del término asociado a la resistencia de contacto. De esta manera podremos calcular la *longitud de localización* L_0 , para cada densidad dada de divacantes. En la figura 4.7b hemos representado,

⁸Como veremos en la sección siguiente, el cálculo incluyendo el efecto de la temperatura requiere un esfuerzo computacional mucho mayor, por lo que el número de densidades distintas para las que se ha calculado la conductancia se ha reducido a la mitad.

como función de d , los valores de L_0 calculados. Encontramos que existen dos regímenes diferentes, según la densidad de defectos presentes en el nanotubo:

- Para valores de d superiores a 5 nm, L_0 depende linealmente de d , de la forma $4,1 \times d$; dado que la longitud de localización nos proporciona una medida de la extensión del estado localizado, la relación $4,1 \times d$ puede interpretarse como que, para ese rango de densidades, el estado localizado se extiende aproximadamente sobre una zona que comprende \approx cuatro defectos.
- Para valores pequeños de d , es decir, para altas densidades de divacantes, el valor de L_0 no es lineal con d , y tiende a saturarse para un valor de $L_0 \approx 23$ nm.

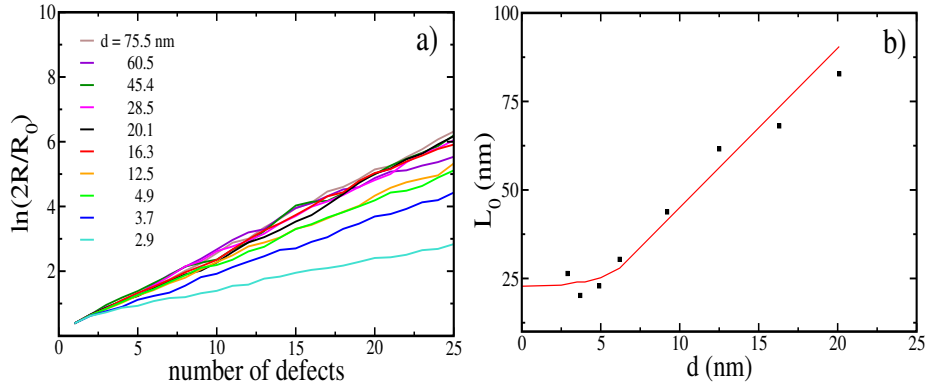


Figura 4.7: a) Promedios de $\ln(2R/R_0)$ para distintas d a $T = 0$. b) Valores de L_0 , calculados mediante la expresión 4.6, en función de d .

Este comportamiento lineal de L_0 para $75,5\text{nm} > d > 5$ nm nos permite predecir la longitud de localización para densidades comprendidas en ese rango. De esta manera podremos comparar nuestros resultados con los obtenidos experimentalmente para la longitud de localización, ya que en los experimentos la concentración de defectos se encuentra siempre por debajo de $\approx 0.15\%$, por lo que estamos dentro del rango en el que el L_0 es lineal con d .

Podemos concluir, por lo tanto, que nuestros cálculos a temperatura cero corroboran la presencia de un régimen de localización fuerte de Anderson incluso en nanotubos con concentraciones pequeñas de divacantes, confirmando así los resultados experimentales. Sin embargo, hemos querido completar nuestro estudio del transporte en nanotubos incluyendo el análisis de los efectos introducidos por la temperatura. Presentamos dicho análisis en la sección que sigue a continuación.

4.2.4. Efectos de la temperatura

El análisis que hemos realizado introduce los efectos de temperatura finita de una manera muy sencilla: Despreciando el efecto del *scattering* debido a los fonones ⁹, consideraremos que la temperatura simplemente ensanchará la ventana de energía con la que los electrones son “inyectados” en el nanotubo, por lo que el cálculo de la conductancia no podrá ahora limitarse al nivel de Fermi.

La ventana térmica

A temperatura cero, la conductancia G para un voltaje infinitesimal se calcula simplemente evaluando la conductancia diferencial, $g(E)$, en el nivel de Fermi, E_f . Sin embargo, al introducir una cierta temperatura T finita, la ventana de energía con la que “inyectamos” los electrones en el nanotubo ahora será del orden de $k_B T$ (es decir, unos 25 meV a temperatura ambiente): Para $T \neq 0$, la función de distribución de Fermi ya no será una función escalón, como sucede a temperatura cero (ver figura 4.8), sino una función más suave, cambiando así la probabilidad de ocupación de los estados por encima y por debajo del nivel de Fermi y permitiendo que haya más estados accesibles. Por lo tanto, para obtener ahora el valor de G a una temperatura T debemos evaluar la siguiente integral [24]:

$$G = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{df_T}{dE}\right) g(E) dE \quad (4.7)$$

donde

$$f_T(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (4.8)$$

es la función de distribución de Fermi, k_B es la constante de Boltzmann, y T la temperatura. De esta manera, para el cálculo de G a T finita será necesario conocer, en primer lugar, el valor de la conductancia diferencial $g(E)$ para cada valor de la energía; y, posteriormente, hacer un *promedio en energías* sobre todos ellos, incluyendo un cierto peso, que será precisamente la variación de la función de distribución de Fermi con la energía.

⁹A temperatura ambiente y bajos voltajes, el único mecanismo de *scattering* relevante en un nanotubo ideal son los fonones acústicos, ya que la energía de excitación de los fonones ópticos se sitúa alrededor de $\approx 150 \text{ meV}$, por lo que su emisión a temperatura ambiente y $V = 0$ no es posible, y su inclusión no resulta relevante en nuestro análisis. Los fonones acústicos, con energías de excitación mucho más bajas, presentan sin embargo un recorrido libre medio mucho más grande que nuestras distancias medias entre defectos, lo que justifica también su exclusión del cálculo [77, 78, 118, 119]. Esto nos permite considerar que los electrones se comportan como electrones independientes, y la conductancia total podrá calcularse simplemente como la suma de las contribuciones de cada electrón inyectado con una energía dentro del rango de la ventana térmica $k_B T$.

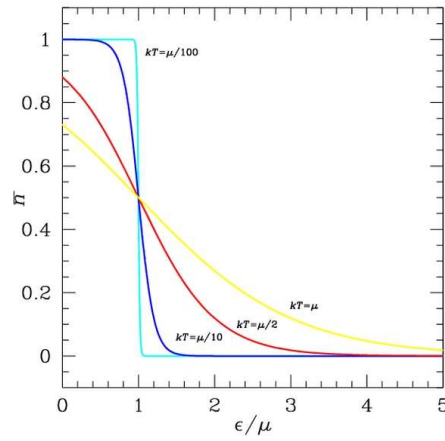


Figura 4.8: Función de distribución de Fermi como función de ϵ/μ (donde ϵ es la energía y μ el potencial químico) para cuatro temperaturas diferentes. La transición a los estados ocupados se suaviza al aumentar la temperatura.

El promedio en energías

Como acabamos de decir, para calcular la conductancia a temperatura finita hemos de promediar, con un peso $-\partial f_T(E)/\partial E$, el valor de $g(E)$ para un conjunto de energías del orden de la ventana $k_B T$ (ecuación 4.7). Este promedio en la energía es un promedio diferente al que explicamos en la sección 4.1.2. En este caso, la integral de la ecuación 4.7 nos obliga a *promediar sobre la conductancia diferencial* $g(E)$, y no sobre los logaritmos de las resistencias asociadas. Por lo tanto, deberemos primero calcular, *para una configuración de defectos dada*, la conductancia diferencial g evaluada para todos los valores E de la energía comprendidos en la ventana térmica $k_b T$ definida por la temperatura; y, una vez que tengamos ese conjunto de conductancias $\{g(E)\}$ –correspondientes todas ellas a la misma secuencia particular de defectos– calcularemos la conductancia media G_T promediándolos con un cierto peso tal como indica la ecuación 4.7.

Por lo tanto, en nuestros cálculos a temperatura finita deberemos hacer *dos promedios* distintos: El primero, en energías, nos permitirá obtener *para cada T* la conductancia G_T de un nanotubo con una configuración concreta de defectos. Esto habremos de repetirlo para cada nanotubo i con distinta distribución de divacantes que queramos estudiar. De este modo tendremos, para un número significativo de configuraciones distintas de defectos, la conductancia G_T^i asociada a cada nanotubo i para la temperatura T . En un segundo paso, calcularemos el logaritmo de la resistencia asociada a cada una de esas conductancias medias G_T^i , para poder realizar, de la misma forma que hacíamos para el caso de

$T = 0$, un promedio sobre los logaritmos $\ln(2R_T^i/R_0)$ ¹⁰.

Por este motivo, el cálculo de la conductancia a temperatura ambiente resulta mucho más costoso desde el punto de vista computacional que el cálculo a $T = 0$: Para una T finita no sólo hemos de realizar –para cada d – un promedio sobre un número suficiente de nanotubos distintos, sino que, para cada uno de esos nanotubos, hemos de calcular la conductancia, no sólo a $E = E_f$, sino para un rango de valores $E \in [E_f - k_B T, E_f + k_B T]$.

Antes de continuar con el análisis del transporte a distintas temperaturas y para distintas densidades de defectos vamos a tratar un fenómeno interesante que aparecerá para temperaturas suficientemente altas: La cancelación de las fluctuaciones presentes a $T = 0$.

La cancelación de las fluctuaciones

En la figura 4.9 mostramos, para dos nanotubos con distinta distancia media entre divacantes, el valor de $g(E)$ para dos diferentes números de defectos (15, línea negra continua, y 25, línea roja rayada). En cada una de las dos d mostradas, la configuración particular de los defectos es la misma para los 15 primeros defectos introducidos (es decir, las dos curvas mostradas en la figura 4.9a corresponden a la misma secuencia aleatoria de defectos, con la diferencia de que en la línea continua la conductancia se ha calculado hasta un número de 15 defectos, mientras que para la línea discontinua se han seguido añadiendo divacantes hasta alcanzar el número máximo de 25 defectos; de la misma manera se ha procedido para calcular las curvas de la figura 4.9b).

Para todos los casos encontramos fuertes fluctuaciones (nótese el cambio de varios órdenes de magnitud en el valor de $g(E)$) de la conductancia diferencial g con el valor de la energía: Esto es una clara indicación del carácter localizado de los estados electrónicos. Si comparamos las gráficas a) y b), podemos ver también que $g(E)$ depende fuertemente de la distancia d entre defectos: A mayor d (y, por tanto, a mayor longitud de los tubos), las fluctuaciones son mayores. Para una misma distancia media entre defectos, las fluctuaciones también aumentan con el número de defectos introducido.

Pero el hecho de que la conductancia de cada electrón fluctúe con el número de defectos no es nuevo: Ya lo habíamos encontrado en el análisis del transporte a temperatura cero, en el que comprobamos que la conductancia era altamente

¹⁰En el caso de $T \neq 0$, calculamos el promedio en energías y posteriormente tomamos el logaritmo de su inversa; es decir, estamos calculando el *logaritmo de la resistencia media*. En el caso de $T = 0$, tomamos primero el logaritmo de la inversa de cada conductancia y realizamos la media después, con lo que calculamos la *media de los logaritmos de cada resistencia*. Nótese que los dos promedios otorgan el mayor peso a contribuciones diferentes: En el caso del promedio sobre las conductancias, son los valores más grandes de las mismas los que se ven reforzados; en el caso de los logaritmos de las resistencias sucede al contrario.

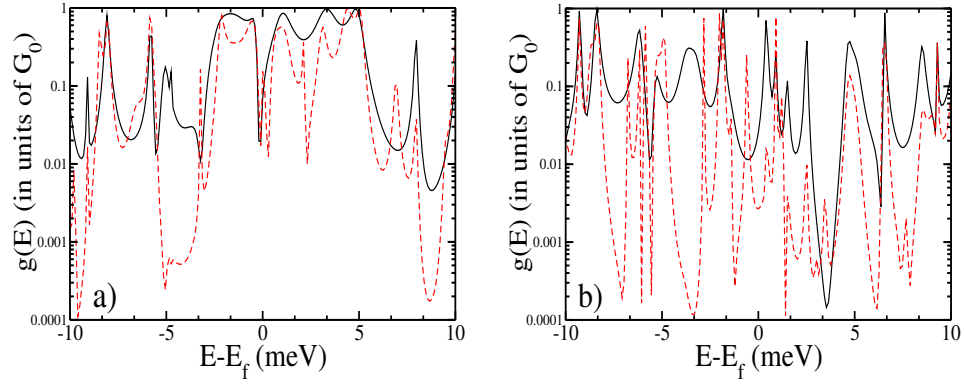


Figura 4.9: Conductancia diferencial para dos nanotubos de carbono con distancias medias entre defectos de a) $d = 45.4$ nm y b) $d = 75.5$ nm. Para cada d se han representado dos curvas, que corresponden a 15 (línea sólida) y a 25 (línea punteada) defectos. El rango de energías representado en las gráficas es menor que la ventana de energías a temperatura ambiente (25 meV).

sensible a la distribución particular de imperfecciones en cada nanotubo. El efecto interesante que introduce ahora la temperatura es que esas fluctuaciones son también *distintas para electrones con distinta energía* (como también se aprecia en las gráficas de la figura 4.9).

La conductancia medida experimentalmente a temperatura ambiente, que será nuestra conductancia G_T para $T = 300$ K, tendrá la contribución de un elevado número de electrones; sin embargo, las fuertes fluctuaciones características de la conductancia diferencial $g(E)$ asociada a cada electrón no estarán presentes en nuestra conductancia media G_T , ya que habrán sido suavizadas al calcular la integral 4.7, esto es, al promediar sobre todo el rango de las energías de los electrones; para ello, es necesario que este rango de energías $k_B T$ en el cual estamos integrando sea lo suficientemente amplio –o, lo que es equivalente, que la temperatura T sea suficientemente grande–.

La energía térmica introducida por esa temperatura T define una dispersión en el momento de los electrones $\Delta k = k_B T / \hbar v_F \equiv 1/L_T$, donde v_F es la velocidad de Fermi y L_T es la denominada *longitud de localización térmica*. La condición $L_T \leq L_0$ define el régimen para el cual la fase de los electrones –y sus correspondientes conductancias– que recorren esa distancia L_0 cambia de manera significativa *a lo largo de esa ventana de energías*. Si la ventana es suficientemente grande, las fases de cada electrón serán muy distintas unas de otras, y, por lo tanto, también lo será su contribución a la conductancia, por lo que el promedio de todos ellos no contendrá las fluctuaciones que sí aparecen en las conductancias individuales.

Por lo tanto, la condición $L_0/L_T \geq 1$ define una condición sobre la temperatura $T_c \geq (\hbar v_F/k_B)/L_0$. A esa temperatura crítica T_c , las fluctuaciones habrán desaparecido para un nanotubo con una longitud de localización L_0 . Un análisis cuantitativo de la cancelación de las fluctuaciones con la temperatura para cada densidad de defectos se presenta más adelante.

Sin embargo, la temperatura no afecta, como veremos a continuación, al comportamiento exponencial característico de la localización fuerte de Anderson, ya que la condición esencial para que se produzca la localización es que la longitud de coherencia de fase, L_ϕ , sea mucho mayor que la longitud de localización L_0 . Los nanotubos metálicos ideales (sin ningún tipo de defectos estructurales u otras impurezas) presentan un comportamiento balístico para distancias de varias micras; esto es una muestra de que la interacción de los electrones con los fonones acústicos –que representan la única fuente de *scattering* a bajos voltajes y temperatura ambiente– no es un mecanismo de desfase relevante en nuestro caso [77, 78, 118, 119], ya que la distancia d entre defectos (y, por tanto, la longitud de localización L_0) será en los casos estudiados mucho menor que la longitud de coherencia de fase L_ϕ . El principal efecto de la temperatura es, por tanto, cancelar las fluctuaciones presentes para bajas temperatura, y, a bajos voltajes, sólo contribuirá, como veremos, a aumentar la extensión de los estados localizados con respecto a la calculada para $T = 0$.

El transporte a T finita para distintas densidades de defectos

Vamos, pues, a calcular la conductancia a temperaturas distintas de cero, utilizando la expresión 4.7, para distintas de defectos.

Lo primero que hemos de hacer es calcular, para una d dada, la conductancia asociada a una distribución concreta de defectos para valores de la energía en un rango entre $-k_B T$ y $+k_B T$. Dadas las fuertes fluctuaciones en el valor de $g(E)$, el número de puntos (o *grid*) de energías utilizado para el cálculo debe de ser lo suficientemente grande para que no perdamos precisión al hacer la integral. En general hemos empezado dividiendo el intervalo $[-k_B T, +k_B T]$ en 2^9 valores de la energía ¹¹ equiespaciados, y calculado la conductancia para cada uno de esos valores. Esto es suficiente si queremos calcular la conductancia para temperaturas superiores a 10 K; para el cálculo a temperaturas más bajas tenemos que afinar aún más el *grid*, cosa que hemos hecho en sucesivas iteraciones hasta que hemos alcanzado la convergencia al aumentar suficientemente el número de puntos utilizados para calcular la integral.

¹¹Comenzamos dividiendo el intervalo de energías en dos subintervalos, y hemos repetido el proceso en cada uno de los intervalos creados hasta alcanzar la convergencia en el valor de la conductancia; de ahí la forma de expresar el número de puntos del *grid* de energías como una potencia de 2

La figura 4.10 muestra la evolución con la temperatura de la resistencia de un nanotubo con una configuración dada de defectos para tres densidades significativas (correspondientes a distancias medias entre divacantes de $d = 16.3$ nm (a), $d = 37.6$ nm (b) y $d = 75.5$ nm (c)). A temperatura cero (línea negra), como era de esperar, las fluctuaciones en la resistencia son muy fuertes. La subida la temperatura provoca un efecto espectacular: A medida que T aumenta, las fluctuaciones se suavizan, de modo que a temperatura ambiente (la temperatura a la que se realizan los experimentos) prácticamente han desaparecido. Sin embargo se mantiene en todo momento la dependencia exponencial con la longitud del tubo, muestra de que la temperatura preserva la localización de Anderson en los nanotubos, incluso a temperatura ambiente.

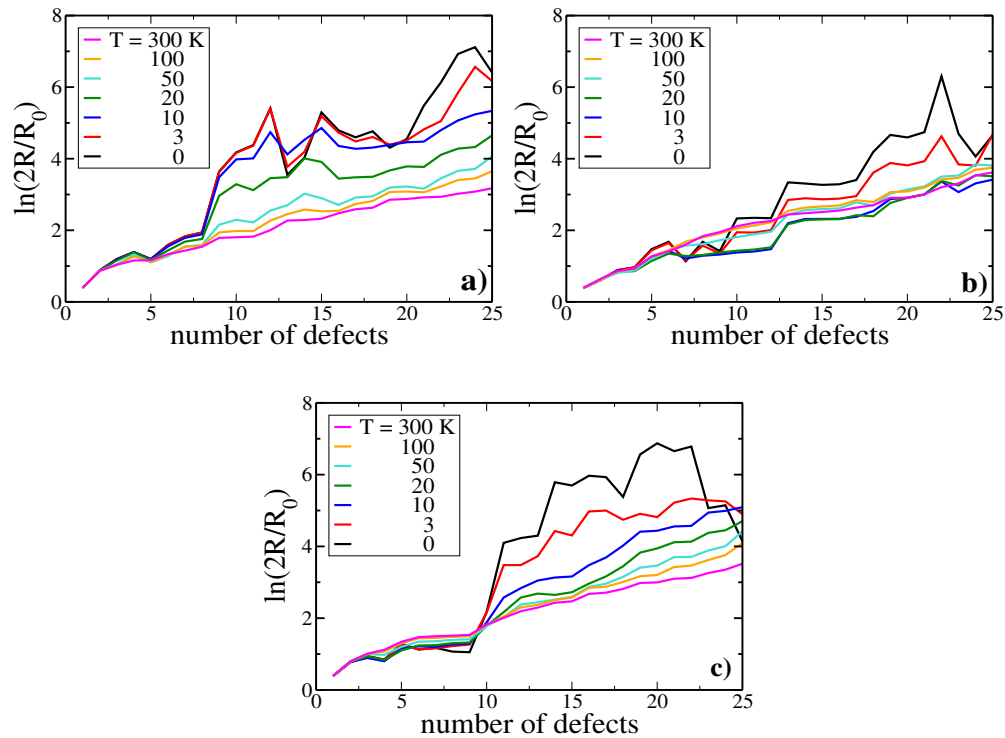


Figura 4.10: Dependencia con la temperatura de la resistencia para un nanotubo con a) $d = 16.3$ nm, b) $d = 37.6$ nm y c) $d = 75.5$ nm.

En esa misma figura podemos comprobar asimismo que una temperatura relativamente baja, de ≈ 20 K para $d = 75.5$ nm, de entre 20 y 50 K para $d = 37.6$ nm, y de algo mayor que ≈ 50 K para $d = 16.3$ nm, es suficiente para cancelar la mayor parte de las fluctuaciones. Este resultado explica además por qué las fluctuaciones no aparecen en las medidas experimentales. Este efecto de

la temperatura se produce para cada una de las configuraciones aleatorias de defectos que hemos estudiado, como se puede comprobar en la figura 4.11, que recoge, para una distancia $d = 75,5\text{nm}$, la evolución con la temperatura de la conductancia para tres configuraciones diferentes de defectos.

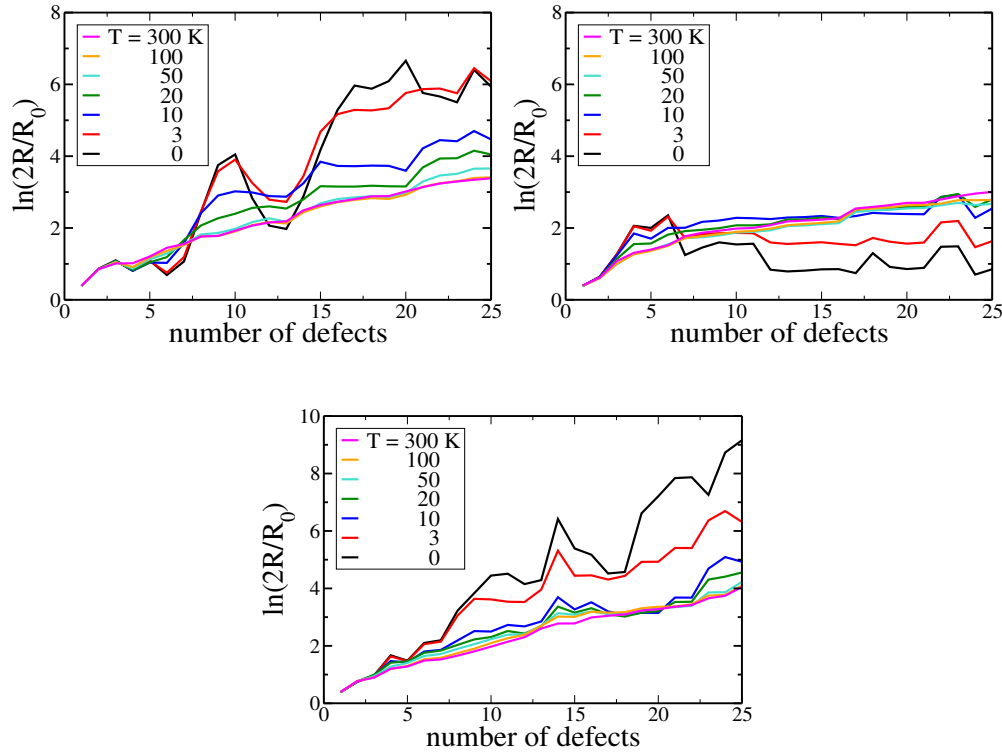


Figura 4.11: Dependencia con la temperatura de la resistencia para distintas configuraciones de defectos con $d = 75.5\text{ nm}$.

Para poder comparar directamente la enorme diferencia que existe entre las resistencias a $T = 0$ y a T ambiente, hemos representado en la figura 4.12 la resistencia a $T = 0$ (a) y $T = 300\text{ K}$ (b) para varias distribuciones aleatorias de defectos, correspondientes todas ellas a una distancia media entre ellos $d=75.5\text{ nm}$ (utilizando, de nuevo, el mismo color para identificar curvas correspondientes a la misma configuración de defectos).

Como se aprecia claramente en las gráficas, a temperatura ambiente, la resistencia de los nanotubos es muy poco sensible a la distribución particular de las divacantes presentes en cada uno de ellos, al contrario de lo que sucede para $T = 0$, en la que las curvas presentan fuertes fluctuaciones que dependen de la posición concreta que ocupen las divacantes en el nanotubo. Por este motivo,

las curvas de la resistencia a temperatura ambiente están muy próximas al valor medio de todas las configuraciones calculadas (línea negra punteada en la figura

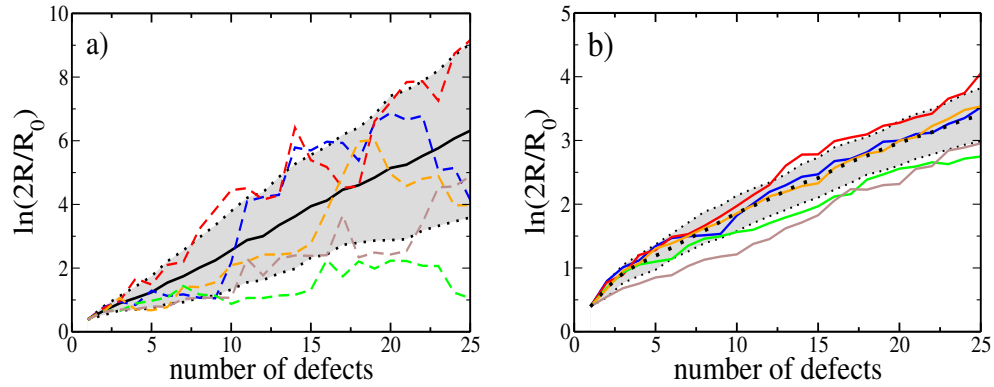


Figura 4.12: Resistencias para diferentes configuraciones aleatorias de defectos en nanotubos con $d = 75.5$ nm a temperaturas a) $T = 0$ y b) $T = 300$ K.

4.12b), mientras que para $T = 0$ existe una mayor dispersión entre todas las resistencias calculadas, que hemos estimado para cada valor de T mediante el cálculo de la desviación típica respecto a la media de todos los casos estudiados, y señalada en las figuras con un sombreado gris. Dado que la dispersión en los valores de las resistencias individuales a T ambiente es mucho más pequeña que la encontrábamos para temperatura cero (nótese que las escalas de las gráficas son distintas), el número de configuraciones calculadas necesarias para obtener un promedio significativo es, por tanto, mucho menor (≈ 15) que las ≈ 100 que necesitábamos para alcanzar la convergencia en el promedio para $T = 0$.

La longitud de localización a T finita

Ya hemos mencionado que el cálculo de conductancias a temperatura finita requiere un esfuerzo computacional mucho mayor que el necesario para realizar los cálculos a temperatura cero. El motivo es que, para $T = 0$, basta con calcular la conductancia *únicamente al nivel de Fermi* para cada configuración de divacantes, mientras que para T finita es necesario calcular la conductancia para un mínimo de 2^9 (512) valores de energía adicionales para cada distribución de defectos. Por ese motivo hemos limitado el estudio del transporte con temperatura a cinco densidades representativas de defectos; las distancias medias que hemos elegido están comprendidas entre $d=10.1$ nm y $d=75.5$ nm.

La figura 4.13a muestra nuestros cálculos para el valor medio de la resistencia a temperatura ambiente como función de la longitud del nanotubo para las d elegidas; el valor medio ha sido calculado de la manera habitual, promediando

sobre los valores del logaritmo de la resistencias para cada una de las ≈ 15 configuraciones aleatorias distintas de defectos calculadas para cada d dada. A temperatura ambiente, la resistencia se ajusta a un curva “universal” para todas las densidades de defectos si la representamos como función de divacantes N (y no como función de la longitud total de los tubos, L). Si ajustamos ahora cada una de esta resistencias promedio a la ecuación 4.6, podemos obtener, para cada d , el valor “teórico” de la longitud de localización L_0 .

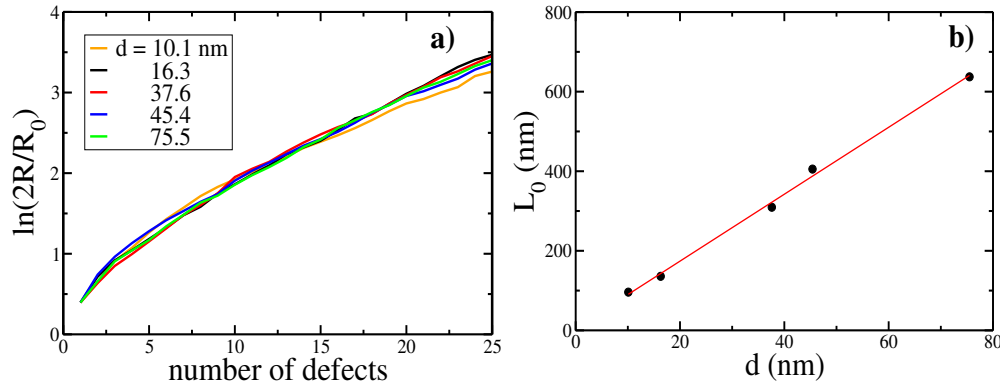


Figura 4.13: a) Promedios de $\ln(2R/R_0)$ para distintas d a temperatura ambiente. b) Valores de L_0 , calculados mediante la expresión 4.6, en función de d .

En la gráfica de la derecha, figura 4.13b, mostramos los valores de L_0 así calculados como función de d a temperatura ambiente. Hemos encontrado que L_0 varía linealmente con d , y su coeficiente de proporcionalidad a temperatura ambiente es de $N_0 = 8.5$: $L_0 \approx 8.5d$. Si seguimos el mismo procedimiento para calcular las longitudes de localización a otras temperaturas, encontraremos que, para cada una de ellas, L_0 varía linealmente con d con distintos coeficientes de proporcional, que decrecen con la temperatura; en realidad, encontramos que, para $T > 16$ – 65 K, L_0 está ya muy próximo a su valor a temperatura ambiente.

La cancelación de las fluctuaciones: Estudio de la temperatura crítica

Ya hemos visto que una de las consecuencias más espectaculares del efecto de introducir una T finita es la cancelación de las fuertes fluctuaciones que se observan en la conductancia para $T = 0$, y que se puede apreciar claramente en las figuras 4.10, 4.11 y 4.12. Hemos querido analizar con más detalle a qué temperatura concreta podemos considerar que las fluctuaciones han sido canceladas prácticamente en su totalidad, *para cada densidad de defectos*.

Para ello hemos procedido de la siguiente manera: Dado que, a temperatura ambiente, podemos considerar que las fluctuaciones han desaparecido por com-

pleto, hemos tomado como referencia la resistencia $R(L)$ a $T = 300$ K, y hemos reescalado los valores de $R(L)$ a otras temperaturas con respecto a ese valor. En la figura 4.14a mostramos la resistencia reescalada para $d = 75.5$ nm para una configuración particular de defectos (la que analizamos en la figura 4.10), después de haber sustraído a cada curva el valor en L . Hemos realizado este cálculo para todas las distribuciones aleatorias de defectos y hemos calculado para cada una de ellas la desviación cuadrática media (σ) con respecto a la media de $R(L)$ a T ambiente. El promedio final de σ sobre todas las configuraciones se muestra

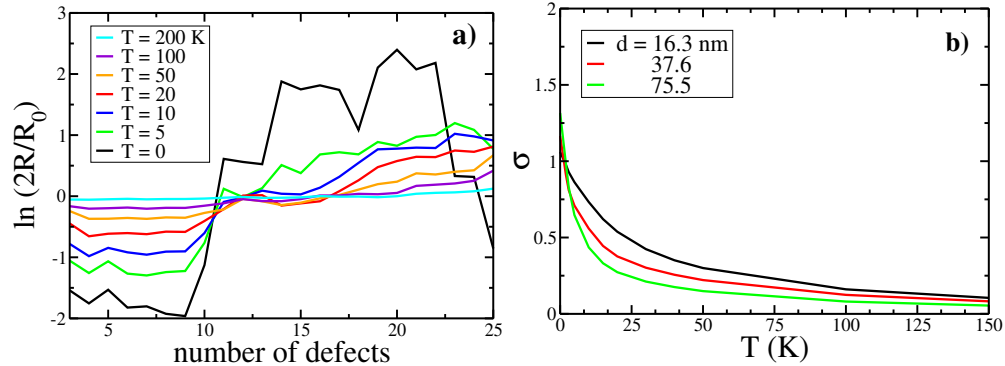


Figura 4.14: a) Resistencias –a distintas temperaturas– escaladas con respecto a la resistencia a temperatura ambiente, para una distribución aleatoria de defectos con $d = 75.5$ nm. b) Desviación cuadrática media (σ) como función de la temperatura para tres densidades diferentes de divacantes.

en la figura 4.14b. Las curvas siguen una tendencia general: Cuanto más alta es la temperatura a la que se calcula la conductancia, más rápidamente se produce la cancelación de las fluctuaciones. Asimismo, estas fluctuaciones decrecen tanto más rápidamente cuanto menor es la densidad de defectos (esto es, para mayor d). En la figura 4.10 podemos ver a partir de qué número de defectos desaparecen las fluctuaciones para cada d : para $d = 75.5$ nm, las fluctuaciones son pequeñas para T mayor que una temperatura crítica $T_C \approx 15$ K; para $d = 37.6$ nm, $T_C \approx 32$ K, y, para $d = 16.3$ nm, $T_C \approx 65$ K. Por tanto, la temperatura a la cual las fluctuaciones desaparecen escala de forma inversamente proporcional a la distancia media entre defectos d . Para entender este comportamiento, tenemos que tener en cuenta que, a la temperatura crítica T_C , la longitud térmica L_T debería ser del orden de la longitud de localización L_0 (que, como es visto, es proporcional a d , con una constante de proporcionalidad que varía con la temperatura). Desde un punto de vista físico, cuanto menor sea la densidad de defectos menor será también el potencial medio de *scattering*, y, por tanto, la T_C

necesaria para cancelar las fluctuaciones será también más pequeña.

4.2.5. La supresión de un canal

Si analizamos las las curvas de la resistencia de la figura 4.13a, podemos comprobar que, para un número de defectos superior a 3-5, se ajustan mejor a la función

$$R(L) = R_0 e^{L/L_0} \quad (4.9)$$

que a la expresión 4.6, $R(L) = \frac{1}{2} R_0 e^{L/L_0}$. Esto nos indica que uno de los dos canales de la conductancia que existen al nivel de Fermi en el nanotubo ideal se cancela debido a la presencia de los defectos [111, 120]. Esta cancelación de uno de los dos canales se observa también claramente en las figuras 4.5, 4.9, 4.10 y 4.12: En la figura 4.9, tanto en la curva correspondiente a 15 defectos como en la de 25, la conductancia diferencial nunca es mayor que el cuanto de conductancia G_0 ; y, en las figuras 4.10 y 4.12, la resistencia es, en todos los casos, siempre menor que R_0 para $N > 5$ defectos, al igual que se ve en las figuras 4.5a y 4.5b.

Hemos analizado el origen de la reducción del número de canales diagonalizando la matriz de transmisión [31] usada en nuestros cálculos, y podemos confirmar que, efectivamente, para un número de defectos $N > 5-9$, sólo uno de los dos canales contribuye a la conductancia total, mientras que la contribución del otro disminuye progresivamente con cada defecto introducido hasta acabar anulándose por completo. Esto sugiere, además, que el nanotubo entra en el régimen localizado para un número muy pequeño de defectos, del orden de 5-9 divacantes (siempre, por supuesto, que la L_0 calculada para esa densidad de defectos dada sea mayor que L_Φ y se mantenga, por tanto, la coherencia de fase de los electrones). Este efecto aparece también a temperatura cero, donde la contribución de uno de los canales disminuye progresivamente hasta anularse por completo después de la introducción de un número suficiente de defectos.

4.2.6. La perturbación por las monovacantes

Ya hemos dicho que todos los cálculos aquí mostrados han sido realizados introduciendo únicamente divacantes en los nanotubos. Despreciar el efecto producido por las monovacantes estaba ampliamente justificado, como ya se vio en el capítulo anterior y en la sección 4.2.2. Sin embargo, para analizar más detalladamente el efecto que las monovacantes causan en la conductancia de los nanotubos hemos realizado cálculos idénticos a los que hemos explicado en este capítulo para las divacantes pero introduciendo sólo monovacantes. Como ejemplo, en la figura 4.15 mostramos la resistencia promedio a $T = 0$ para ≈ 100 nanotubos con distintas distribuciones aleatorias sólo de monovacantes pero en una concentración muy elevada ($d \approx 2.5$ nm). Debido a la pequeña caída en la

conductancia debida a la monovacante en el nanotubo (10, 10) (que, recordemos, era de $1.96 G_0$), es necesario introducir una gran cantidad de defectos (≥ 300) para lograr una disminución apreciable en la conductancia.

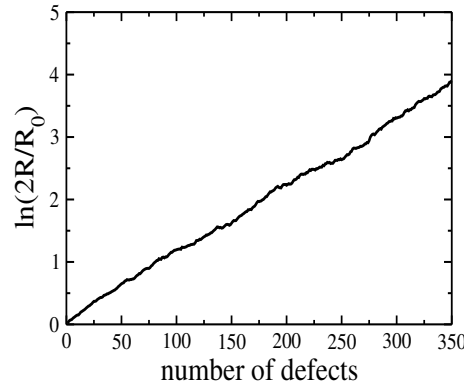


Figura 4.15: Resistencia promedio sobre ≈ 100 configuraciones aleatorias de monovacantes en nanotubos (10, 10) con $d \approx 2.5$ nm.

De nuestros cálculos podemos extraer las siguientes conclusiones:

- El régimen localizado muestra una resistencia como función de la longitud del tubo que puede también ajustarse a una función de la forma $R(L) = R_0 e^{L/L_0}$, con $L_0 \approx 90d$ para $T = 0$; esto implica que, en el régimen localizado, la conductancia está también controlada por un único canal.
- Si comparamos la caída en la conductancia debida a la monovacante ($1.96 G_0$) con la asociada a la divacante ($1.40 G_0$), vemos que la relación entre ellas se verifica también para sus respectivos coeficientes N_0 (≈ 90 y ≈ 4.1).

Por lo tanto, las monovacantes causan un efecto en la conductancia de los nanotubos mucho menor que el generado por las divacantes, de tal modo que, *grosso modo*, podríamos considerar que una monovacante es, en términos de la resistencia, equivalente a ≈ 20 divacantes.

Podemos utilizar de nuevo la regla de Matthiessen para calcular la contribución de cada tipo de defecto a la longitud total de localización. En efecto, podemos escribir:

$$1/(L_0)_{tot} = 1/(L_0)_{divac} + 1/(L_0)_{monovac} \quad (4.10)$$

donde ahora hemos separado la contribución debida a las monovacantes ($(L_0)_{monovac}$) de la de las divacantes ($(L_0)_{divac}$). Pero mientras que $(L_0)_{divac} \approx 4.1 \times d$, para las monovacantes hemos encontrado $(L_0)_{monovac} \approx 90 \times d$. Por lo tanto, la

contribución del segundo término resulta claramente despreciable frente a la del primero, lo que justifica su exclusión de los cálculos.

4.3. La dependencia con el diámetro: Los nanotubos (5, 5) y (7, 7)

Además de los cálculos que acabamos de presentar para el (10, 10), hemos seguido el mismo procedimiento para estudiar el transporte en los nanotubos (5, 5) y (7, 7). Esto nos permitirá generalizar nuestras conclusiones para nanotubos con distinto diámetro, y cuantificar el modo en el que el tamaño de los nanotubos influye en sus propiedades de transporte.

En la figura 4.16 mostramos, al igual que hacíamos en la figura 4.13 para el nanotubo (10, 10), los valores de la resistencia promedio para tres distancias medias entre defectos representativas para nanotubos del tipo (5, 5) y (7, 7), así como las longitudes de correlación (*inset*) calculadas para cada distancia, para ambos nanotubos. Como vemos, se mantiene también para estos nanotubos el comportamiento exponencial de la resistencia para todas las densidades de defectos estudiadas, y, de nuevo, se puede establecer una relación lineal entre el valor de la longitud de correlación de un nanotubo y la distancia media entre sus defectos.

La tabla 4.1 recoge, además de los diámetros de los tubos, los valores para la conductancia de los mismos con una única divacante, encontrados en el capítulo anterior, y su relación respecto a la conductancia del nanotubo ideal. La última columna recoge los valores del coeficiente N_0 calculados para cada tubo para las distancias $d = 16,3$, $d = 37,6$ y $d = 75,5$ nm. El coeficiente de proporcionalidad N_0 para los nanotubos (5, 5) y (7, 7) ha disminuido con respecto al que encontrábamos para el (10, 10), lo que equivale a decir que la localización de

Nanotubo	Diámetro (nm)	G/G_0	$G_{defecto}/G_{ideal}$	N_0 (T = 300 K)
(5, 5)	0.71	1.09	0.545	5.2
(7, 7)	0.99	1.24	0.62	6.4
(10, 10)	1.4	1.40	0.7	8.4

Tabla 4.1: Nanotubos (5, 5), (7, 7) y (10, 10): diámetro, conductancia (en unidades de $2e^2/h$) para un nanotubo infinito con una única divacante, relación $G_{defecto}/G_{ideal}$ y coeficiente de proporcionalidad N_0 entre la longitud de localización L_0 y la distancia media entre defectos d .

los estados es mayor en nanotubos con diámetro más pequeño, como podíamos esperar. De hecho, la relación entre el diámetro de los tubos y sus respectivos

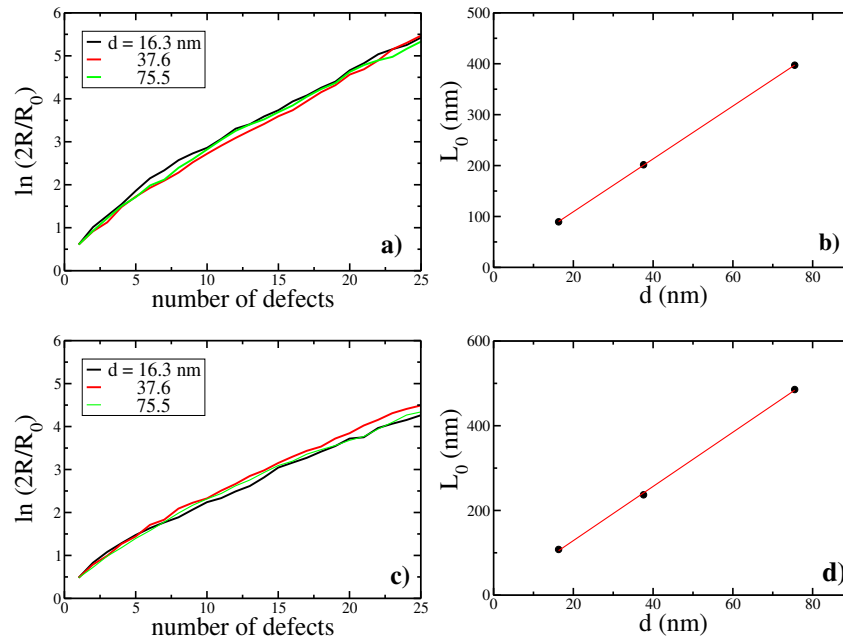


Figura 4.16: Promedios de $\ln(2R/R_0)$ para distintas d a temperatura ambiente para (a) el nanotubo (5, 5) y (c) el nanotubo (7, 7), y valores de L_0 , calculados mediante la expresión 4.6, en función de d , para (b) el nanotubo (5, 5) y (d) el nanotubo (7, 7).

coeficientes N_0 es prácticamente lineal, como se puede ver en la figura 4.17. En dicha figura presentamos para cada tipo de nanotubo el valor de N_0 como función del diámetro de cada tubo, así como el ajuste, que es claramente lineal. Esto se debe a la dependencia, también lineal, entre el valor de la conductancia para un único defecto y el diámetro del tubo, que presentamos en el *inset* de la misma figura.

4.4. Comparación con el experimento

Hemos demostrado en este capítulo que el comportamiento exponencial de la resistencia como función de la longitud de los nanotubos encontrado en el laboratorio se corresponde, efectivamente, con la presencia del régimen de localización de Anderson; los cálculos realizados para distintas concentraciones de defectos así lo corroboran. Hemos comprobado, además, que la ausencia de fluctuaciones en las medidas de la resistencia se debe a que los experimentos se han realizado a temperatura ambiente, aunque, como hemos visto, la temperatura no destruye la localización en los nanotubos.

Utilizando nuestros resultados y los datos experimentales, podemos estimar el

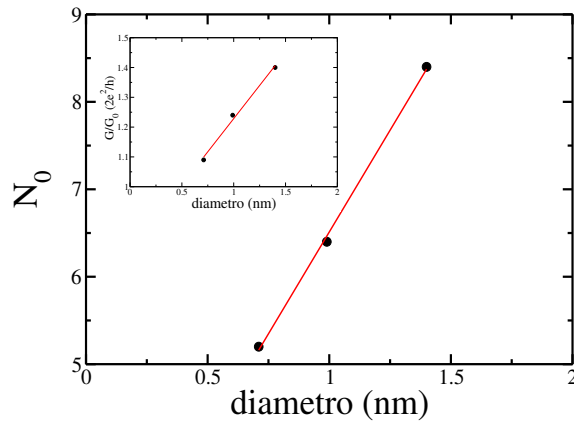


Figura 4.17: Relación entre el diámetro de los nanotubos estudiados y el coeficiente N_0 , y entre el diámetro y la conductancia para una única divacante (*inset*).

impacto de la irradiación con iones de Ar^+ sobre los nanotubos, cuantificando el número de defectos creados durante cada bombardeo; sólo tenemos que comparar las longitudes de localización que hemos calculado con las que han sido obtenidas a partir de los experimentos. La tabla 4.2 refleja, para un nanotubo (10,10), los datos principales referentes a cada irradiación con iones de Ar^+ (tiempo de irradiación, estimación del número de iones que impactan contra la superficie del nanotubo, distancia media estimada entre los iones), así como las longitudes de localización obtenidas a partir de la aplicación de la fórmula de Matthiessen y de la comparación con nuestros cálculos teóricos. Los datos que contienen las cinco

#	Tiempo de irradiación (s)	Iones de Ar^+ por átomo de carbono (%)	Distancia media entre iones d_{ion} (nm)	$(L_0)_{total}$ (nm)	$(L_0)_{def}$ (nm)	Distancia media entre divacantes d (nm)
0	0	0	—	295	—	—
1	10	0.043	14.4	153.2	318.7	38
2	15	0.064	9.6	115.3	189.3	22
3	20	0.086	7.2	99.6	150.4	18
4	25	0.107	5.8	69.1	90.2	11
5	30	0.127	4.8	49.4	59.3	7

Tabla 4.2: Tabla resumen de los datos obtenidos en el laboratorio y de las longitudes de localización encontradas en los cálculos teóricos. Comparando $(L_0)_{def}$ con la L_0 obtenida teóricamente podemos estimar el número de divacantes creadas por los iones de Ar^+ al impactar contra el nanotubo.

primeras columnas se han obtenido directamente del experimento: la primera

columna indica el número de irradiación con iones de Ar^+ a la que las otras columnas se refieren; en la segunda aparece reflejado el tiempo durante el cual se ha irradiado la muestra que contiene el nanotubo; la tercera columna es una estimación, de acuerdo con la energía del haz de iones incidente y la geometría del dispositivo que contiene la muestra irradiada, del número de iones que impacta sobre el nanotubo por átomo de carbono del mismo; en la cuarta mostramos la distancia media estimada entre los iones que colisionan; y la quinta columna es la longitud de correlación total obtenida directamente aplicando la expresión 4.3, pero considerando un único canal.

La sexta columna, que refleja la longitud de correlación debida únicamente a los defectos inducidos por la irradiación con Ar^+ , se ha obtenido, como ya hemos explicado, aplicando la regla de Matthiessen 4.4. Y, por último, en la séptima columna mostramos la distancia media entre divacantes creada por los iones, y que ha sido estimada a partir de la relación lineal entre L_0 y d que hemos encontrado en nuestros cálculos: Es decir, si identificamos nuestro L_0 , que se relaciona con d mediante $L_0 \approx 8,5 d$, con el $(L_0)_{def}$ calculado a partir de los datos experimentales aplicando la regla de Matthiessen, podremos obtener la distancia d como $(L_0)_{def}/8.5$.

Si ahora comparamos estas distancias entre defectos creados con la distancia entre los iones que impactan en el nanotubo, llegamos a obtener la eficiencia del bombardeo, que es de $\approx 2-3$ divacantes por cada ion que llega al nanotubo. Este resultado coincide con los obtenidos en simulaciones de dinámica molecular por Krashennnikov *et al* [88, 121], que encontraron que, para un dispositivo experimental similar al utilizado por nuestros colaboradores, las divacantes aparecen en $\approx 30-40\%$ de los impactos. Además, si comparamos con las medidas tomadas para la resistencia, podemos comprobar que $\approx 0,04\%$ de divacantes es suficiente para aumentar la resistencia del tubo en tres órdenes de magnitud. Este dato cuantitativo sobre la eficiencia del bombardeo y la caída que provoca en la conductancia puede ser de utilidad para, por ejemplo, ajustar la resistencia de un nanotubo en un circuito sin más que variar el número y la naturaleza de los defectos inducidos en él mediante el impacto con los iones de Ar^+ .

Dado que en las muestras de nanotubos utilizadas en el laboratorio los nanotubos que se encuentran en una concentración mayor son los del tipo $(10, 10)$, la mayor parte de los datos obtenidos corresponde a este nanotubo. Sin embargo, también se han podido realizar medidas de la resistencia para nanotubos $(5, 5)$ en función de la concentración de defectos, que muestran el mismo comportamiento lineal de R con la longitud de los tubos. Hemos comparado nuestros resultados con estas medidas para obtener, de la misma manera que para el nanotubo $(10, 10)$, una estimación de la proporción de divacantes con respecto a otros tipos de defectos creados durante la irradiación. En este caso, la relación es también

de una de cada 2–3 divacantes creadas por cada ion de Ar^+ que impacta sobre el nanotubo.

4.5. Conclusiones

Hemos realizado un detallado estudio del transporte electrónico en nanotubos con defectos (mono- y divacantes) como función de la densidad de los mismos y de la temperatura. Las conclusiones que hemos obtenido de nuestros cálculos pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Tanto a temperatura cero como a temperatura finita hemos encontrado, para un amplio rango de densidades de defectos, el comportamiento exponencial de la resistencia con la longitud de los tubos característico de la localización fuerte de Anderson.
- A temperatura cero, la conductancia presenta una alta sensibilidad a la distribución de defectos en cada nanotubo, que se traduce en fuertes fluctuaciones a lo largo de la longitud del tubo.
- El hecho de que la localización siga presente incluso a temperatura ambiente corrobora nuestra hipótesis inicial de que el *scattering* inelástico en los nanotubos de carbono de capa única es, efectivamente, muy débil, es decir, que la longitud de coherencia de fase de los electrones, L_Φ , es mucho mayor que la longitud de localización L_0 .
- El efecto neto de una T finita es cancelar las fuertes fluctuaciones presentes a $T = 0$. La cancelación de las fluctuaciones se debe al ensanchamiento que la temperatura finita introduce en la ventana de energías con la que se inyectan los electrones en el nanotubo, y al promedio sobre estas energías que se debe realizar para el cálculo de la conductancia.
- Las fluctuaciones de la conductancia como función de la longitud de los tubos se pueden observar, en el caso de que las divacantes sean el único defecto presente en los mismos, para temperaturas por debajo de 15–65 K (siempre que la distancia media entre defectos sea menor que ≈ 70 nm y el número de divacantes inferior a 5–9).
- La transición entre el régimen balístico y el localizado aparece para un número pequeño –entre 3 y 5– de divacantes.
- Para un número de defectos más alto, los nanotubos se encuentran en un régimen de localización, y el número de canales de conducción efectivos se reduce de dos (régimen balístico) a uno.

CAPÍTULO 5

Conclusiones generales

En la presente tesis doctoral hemos abordado el estudio de dos sistemas diferentes: la superficie semiconductora GaAs(100) y los nanotubos de carbono de tipo *armchair* (5, 5), (7, 7) y (10, 10).

Para el análisis de las geometrías más estables en ambos casos hemos utilizado el código de primeros principios Fireball'96, que utiliza una base de orbitales localizados combinada con técnicas basadas en el funcional de la densidad, y que permite explorar un número elevado de geometrías diferentes con precisión y sin un gran coste computacional. Para el análisis de las propiedades de transporte de los nanotubos hemos recurrido al formalismo de funciones de Green de no equilibrio, ya que su uso resulta muy conveniente cuando se trabaja con bases de orbitales localizados.

A continuación presentamos las conclusiones más relevantes a las que hemos llegado tras el análisis de cada sistema. Al final de cada capítulo presentamos unas conclusiones más detalladas.

5.1. La superficie Se-GaAs(100)-2×1: metalización y reactividad

En una primera fase, se analizó, utilizando un código de primeros principios, cuáles eran las geometrías más favorables para los átomos de metal depositados; para ello, se calcularon las energías de quimisorción para un número representa-

tivo de estructuras iniciales, en las que el átomo de metal se situaba al comienzo de la simulación en posiciones distintas. Para determinar la altura final de la barrera se depositó, sobre las superficies más estables, se un segundo átomo de metal por celda unidad de la superficie. En la fase siguiente, se analizaron las estructuras asociadas a las geometrías de mínima energía, calculando las densidad de estados del a intercara, y determinando la posición del nivel de Fermi para estimar la altura de la barrera.

- En los casos en los que se mantiene la capa pasivante (como sucede con Sb), el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de conducción del sistema, y se produce un contacto óhmico entre el semiconductor y el metal.
- En los casos en los que la capa pasivante reacciona con el metal, como sucede para Ga e In, el nivel de Fermi se sitúa en una posición similar a la que ocuparía en la metalización de superficies limpias (sin pasivar). La geometría más estable es siempre, para estos metales, la más reactiva (aunque en distinto grado, según el metal).
- Nuestros resultados se ven corroborados por datos experimentales, que confirman la nula reactividad de Sb y la destrucción de la superficie pasivante inicial cuando la metalización se realiza con Ga o In.

En resumen, en el caso de la superficie Se-GaAs(100)-2×1 y de su metalización con distintos metales hemos demostrado la importancia de la capa pasivante para fijar la altura de la barrera Schottky. Cuando no se produce la reacción de los metales con esta capa (como sucede con Sb), se produce un contacto óhmico entre la superficie y el metal, mientras que, en el caso de los metales reactivos Ga e In, la barrera alcanza valores similares a los que se producen en la metalización de superficies limpias.

5.2. El transporte electrónico en nanotubos de carbono

En una primera etapa, utilizando de nuevo el código de dinámica molecular Fireball'96, se determinaron las geometrías más estables para distintos tipos de defectos –mono- y di-vacantes– en cada uno de los nanotubos estudiados. Una vez analizados el cambio en la densidad de estados y en la conductancia provocado por estas imperfecciones aisladas a temperatura cero, se realizó un exhaustivo estudio del transporte en los nanotubos, incluyendo estos defectos, de manera aleatoria, en densidades muy variadas; se estudió tanto el caso de temperatura cero, en el que se presentan fenómenos directamente relacionados con la física

de sistemas de baja dimensionalidad, como el efecto de la introducción de una temperatura finita en nuestros cálculos.

- La perturbación causada por las divacantes en las propiedades electrónicas de los nanotubos es mucho mayor que la debida a las monovacantes. De hecho, una pequeña concentración de las mismas es suficiente para cambiar el régimen de transporte de los nanotubos del balístico –en ausencia de defectos– al de localización fuerte de Anderson.
- El efecto más llamativo de la temperatura es eliminar las fuertes fluctuaciones de la conductancia que se presentan a temperatura cero. La temperatura, sin embargo, no elimina la localización, que sigue estando presente a temperatura ambiente.

Por lo tanto, nuestro estudio de los nanotubos de carbono ha demostrado que defectos como la presencia de divacantes determinan sus propiedades de transporte: basta una concentración muy pequeña de las mismas para que los nanotubos entren en el régimen de localización fuerte de Anderson, que se caracteriza por el crecimiento exponencial de la resistencia con la longitud de los tubos. A temperatura cero hemos encontrado que la conductancia presenta una alta sensibilidad con respecto a la configuración concreta de los defectos, que se traduce en fuertes fluctuaciones. Estas fluctuaciones desaparecen, sin embargo, a temperatura ambiente, aunque se sigue manteniendo el régimen localizado.

APÉNDICES

APÉNDICE A

Funciones de Green: Definición y propiedades básicas

En este apéndice presentaremos la definición y las propiedades de las funciones de Green que utilizaremos en los apéndices siguientes, B y C, para explicar el formalismo Keldysh y derivar la expresión para la corriente. Aunque la verdadera utilidad de las funciones de Green se manifiesta, en materia condensada, en el tratamiento de problemas de muchos cuerpos, empezaremos explicando en esta sección algunas ideas, más intuitivas, sobre las funciones de Green monoelectrónicas, y generalizaremos en las secciones siguientes al caso de muchos cuerpos (*many-body*)¹

A.1. Las funciones de Green monoelectrónicas

Las funciones de Green se definen como las soluciones de una ecuación diferencial del tipo

$$[E - \hat{H}(\vec{r})] \hat{G}(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{A.1})$$

donde E es un número complejo y \hat{H} es un operador lineal hermítico con una base completa de autoestados $\{\phi_n(\vec{r})\}$ tales que se verifique:

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = \epsilon_n|\phi_n\rangle$$

¹Para redactar este apéndice hemos utilizado como referencias los libros [50]

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm} , \quad \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1 \quad (\text{A.2})$$

A.1.1. Funciones de Green avanzada y retardada

Estas funciones \hat{G} presentan polos para los autovalores –reales– del hamiltoniano \hat{H} . Para resolver este problema se introduce en la energía una parte imaginaria infinitesimal η ; el signo de η permite definir dos funciones, *avanzada* y *retardada*:

$$\begin{aligned} \hat{G}^A(E) &= \lim_{\eta \rightarrow 0} [(E - i\eta) \hat{\mathbb{I}} - \hat{H}]^{-1} \\ \hat{G}^R(E) &= \lim_{\eta \rightarrow 0} [(E + i\eta) \hat{\mathbb{I}} - \hat{H}]^{-1} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Para no hacer más farragosa la notación, de ahora en adelante consideraremos que en todo momento estamos trabajando en el límite $\eta \rightarrow 0$.

Las funciones de Green avanzada y retardada son la adjunta una de la otra

$$\hat{G}^A(E) = (\hat{G}^R(E))^\dagger \quad (\text{A.4})$$

por lo que sus partes real e imaginaria están relacionadas:

$$\begin{aligned} \text{Re}[\hat{G}^A(\vec{r}, \vec{r}'; E)] &= \text{Re}[\hat{G}^R(\vec{r}, \vec{r}'; E)] \\ \text{Im}[\hat{G}^A(\vec{r}, \vec{r}'; E)] &= -\text{Im}[\hat{G}^R(\vec{r}, \vec{r}'; E)] \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

A.1.2. La densidad de estados

La llamada *representación espectral* de la función de Green. se construye escribiendo la función de Green mediante los autoestados autovalores de \hat{H} :

$$\hat{G}^{R,A}(E) = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle \langle \phi_n|}{E - \epsilon_n \pm i\eta} \quad (\text{A.6})$$

A partir de la representación espectral de las funciones de Green que acabamos de escribir se define una magnitud importante del sistema: la densidad de estados (*DOS*) total del sistema descrito por el hamiltoniano \hat{H} se define como

$$\rho(E) = \sum_n \delta(E - \epsilon_n) \quad ; \quad (\text{A.7})$$

la densidad local se escribirá, por lo tanto:

$$\rho(\vec{r}, E) = \sum_n |\langle \vec{r} | \phi_n \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_n) . \quad (\text{A.8})$$

Utilizando la identidad matemática

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{E - \epsilon_n \pm i\eta} = P.P. \left(\frac{1}{E - \epsilon_n} \right) \mp i\pi\delta(E - \epsilon_n) \quad (\text{A.9})$$

y la expresión

$$\hat{G}^{R,A}(\vec{r}, E) = \sum_n \frac{\langle \vec{r} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \vec{r} \rangle}{E - \epsilon_n \pm i\eta} \quad ; \quad (\text{A.10})$$

podemos relacionar la densidad de estados local con la parte imaginaria de las funciones de Green avanzada o retardada; si comparamos ahora las ecuaciones A.10 y A.9, encontramos la siguiente relación para la densidad de estados $\rho(\vec{r}, E)$ en función de $G^{R,A}$:

$$\rho(\vec{r}, E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}[G^{R,A}(\vec{r}, E)] \quad (\text{A.11})$$

A.2. Las funciones de Green de muchos cuerpos: El formalismo de segunda cuantización

Hasta ahora sólo hemos introducido las funciones de Green monoelectrónicas; estas funciones pueden considerarse como transformadas de Fourier de las funciones de Green dependientes del tiempo, que constituyen el caso más general, y entre las que se incluyen las funciones de Green para electrones interactuantes. En el formalismo de segunda cuantización, el papel de la función de Green como propagador de información resulta muy evidente. La definición anterior

$$\hat{G} = [(E \pm i\eta) \hat{\mathbb{I}} - \hat{H}]^{-1} \quad (\text{A.12})$$

es equivalente a la definición de la función de Green en este formalismo y en una representación arbitraria cualquiera, en la que las funciones de onda monoelectrónicas se denotan mediante un conjunto de números cuánticos $\{i\}$:

$$\hat{G}_{ij}^c(t, t') = -i \langle \Psi_H | T [\hat{c}_i(t), \hat{c}_j^\dagger(t')] | \Psi_H \rangle \quad (\text{A.13})$$

donde $|\Psi_H\rangle$ es la función de onda estacionaria del estado fundamental en la representación de Heisenberg ², $\hat{c}_i(t)$ y $\hat{c}_j^\dagger(t')$ son los operadores de creación

²Recordemos que la representación de Heisenberg es aquella en la que son los operadores los únicos que pueden evolucionar con el tiempo, ya que las funciones de onda se definen para un tiempo dado; en la representación de Schrödinger, en cambio, son las funciones de onda las que evolucionan con t . Recordemos que, físicamente, un observable A (que representará una magnitud medida en el laboratorio), que dependerá, de forma general, del tiempo, se define como el valor esperado de algún operador \hat{O} : $A(t) = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$, de modo que es posible adjudicar la

y destrucción de un electron, y T es el operador de ordenación temporal, que ordena los operadores cronológicamente (de izquierda a derecha). La función de Green que acabamos de definir se conoce como función de Green *causal*. Para sistemas estacionarios (en los que el hamiltoniano no depende del tiempo), en los que las funciones de Green sólo dependen de la diferencia *relativa* de tiempos $t - t'$, podemos escribir la función de Green causal como:

$$\hat{G}_{ij}^c(t, t') = \begin{cases} -i \langle \Psi_H | \hat{c}_i(t) \hat{c}_j^+(t') | \Psi_H \rangle, & t > t' \\ i \langle \Psi_H | \hat{c}_j^+(t') \hat{c}_i(t) | \Psi_H \rangle, & t < t' \end{cases}$$

Esta función describe la propagación de un electrón del estado i al j , para $t > t'$, o la propagación de un hueco del estado j al i , para $t' > t$. Esto es lo que permite interpretar las funciones de Green como propagadores de información del sistema.

A partir de la función de Green causal, las funciones de Green avanzada y retardada **dependientes del tiempo** se definirán como:

$$\hat{G}_{ij}^{R,A}(t, t') = \mp i \theta[\pm(t - t')] \langle \Psi_H | [\hat{c}_i(t), \hat{c}_j^+(t')]_{\pm} | \Psi_H \rangle \quad (\text{A.14})$$

de tal forma que la función de Green retardada proporciona información *causal*, y la avanzada *anti-causal*.

A partir de la función de Green causal podemos calcular el valor medio de cualquier operador monoelectrónico \hat{O} asociado a un observable O a través de la expresión:

$$\langle O \rangle = \sum_{i,j} O_{ij} \langle \Psi_H | \hat{c}_i^+ \hat{c}_j | \Psi_H \rangle = -i \sum_{i,j} O_{ij} \lim_{t \rightarrow 0^-} G_{ij}^c(t, 0) \quad (\text{A.15})$$

evolución con el tiempo bien al operador \hat{O} (representación de Heisenberg), bien a la función de onda $|\Psi\rangle$ (representación de Schrödinger), bien a ambos (representación de interacción).

APÉNDICE B

Sistemas fuera del equilibrio: El formalismo Keldysh

La corriente que se establece entre los dos electrodos de nuestro sistema lo sitúa fuera del equilibrio. Para tratar este tipo de problemas resulta muy conveniente utilizar las técnicas de funciones de Green de no equilibrio (también conocidas como formalismo Keldysh), ya que simplifica en gran medida el cálculo de la conductancia. En nuestro caso nos encontramos ante un problema estacionario, por lo que el uso del formalismo Keldysh no resulta estrictamente necesario, ya que podríamos utilizar otras técnicas para resolverlo (como, por ejemplo, el formalismo de la matriz de *scattering*). Sin embargo, el formalismo de funciones de Green de no equilibrio nos permite introducir de manera natural los hamiltonianos de tipo *tight-binding* que obtenemos a partir de nuestro código de primeros principios Fireball'96, así que éste ha sido el formalismo elegido para tratar el problema del transporte en nuestro sistema.

En este apéndice presentamos un pequeño resumen de las técnicas de funciones de Green de no equilibrio. El formalismo de Keldysh se basa en una técnica diagramática desarrollada a partir de la teoría de perturbaciones para sistemas fuera del equilibrio. Comenzaremos recordando las ideas principales de esta teoría, para sistemas en equilibrio y fuera de él, antes de explicar algunos detalles sobre el formalismo Keldysh y el uso de las funciones de Green en este formalismo.

B.1. Sistemas en equilibrio

Supongamos un sistema cuyo hamiltoniano se puede escribir como $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$; \hat{H}_0 es un hamiltoniano monoeléctrico no perturbado, que suponemos conocido, y \hat{V} es la perturbación que sufre el sistema inicial, que podrá ser un potencial externo o bien un potencial de interacción entre los electrones del sistema. Para resolver el problema elegimos trabajar en la representación de interacción. En esta representación, un operador \hat{O} evoluciona con el hamiltoniano no perturbado de la forma

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{O}_I = [\hat{O}_I, \hat{H}_0] \quad (\text{B.1})$$

(donde \hat{O}_I se define como el operador en la representación de Heisenberg del sistema no perturbado, es decir, $\hat{O}_I(t) = \hat{O}_H^0(t)$), mientras que las funciones de onda lo hacen con la perturbación:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_I = \hat{V}_I(t) \phi_I(t) . \quad (\text{B.2})$$

De modo que, en la representación de interacción, es la función de onda la que contiene la información que desconocemos del sistema, y no los operadores.

En esta representación podemos definir el operador *evolución temporal* $\hat{S}(t, t_0)$ como

$$\hat{S}(t, t_0) = \hat{T} e^{-i \int_{t_0}^t dt' \hat{V}(t')} \quad (\text{B.3})$$

que verifica

$$\phi_I(t) = \hat{S}(t, t_0) \phi_I(t_0) , \quad (\text{B.4})$$

El operador evolución nos permite pasar de la representación de Heisenberg (en la que recordemos que son los operadores los únicos que llevan la evolución con el tiempo) a la de interacción, sin más que hacerlo actuar sobre las funciones de onda y los operadores:

$$\begin{aligned} \phi_H &= \hat{S}(0, t) \phi_I(t) \\ \hat{O}_H(t) &= \hat{S}(0, t) \hat{O}_I(t) \hat{S}(t, 0) \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

La teoría de perturbaciones se basa, precisamente, en el desarrollo perturbativo en \hat{V} de este operador:

$$\hat{S}(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \dots \int_{t_0}^t dt_n T[\hat{V}_I(t_1) \dots \hat{V}_I(t_n)] \quad (\text{B.6})$$

A partir de las propiedades del operador evolución que acabamos de mencionar se desarrolla la teoría de perturbaciones, como recordaremos a continuación.

B.2. Teoría de perturbaciones fuera del equilibrio

Los procesos de transporte que hemos estudiado son esencialmente procesos fuera del equilibrio, en los que no es válida la hipótesis adiabática, y que por lo tanto han de tratarse de forma específica. Keldysh [122,123] desarrolló un nuevo formalismo, partiendo de la teoría de perturbaciones en equilibrio, y de la definición de un operador de evolución temporal diferente al del caso de equilibrio, que había sido propuesto anteriormente por Schwinger [124].

En la teoría de perturbaciones para sistemas en equilibrio, se hace uso de la hipótesis adiabática¹ enunciada por Gell-Mann y Low para relacionar el estado $|\phi_I(t)\rangle$ en $t = \pm\infty$ con el estado fundamental no perturbado $|\phi_H^0\rangle$ mediante el operador evolución:

$$|\phi_H\rangle = \hat{S}(0,t) |\phi_I(t)\rangle \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} |\phi_H\rangle = \hat{S}(0,-\infty) |\phi_H^0\rangle \quad (\text{B.7})$$

Pero cuando el sistema se encuentra fuera del equilibrio, la hipótesis adiabática deja de ser válida, ya que el sistema puede cambiar de forma irreversible y ya no podemos asumir que la diferencia entre el estado fundamental en $t = \pm\infty$ será sólo de una fase arbitraria, es decir, fuera del equilibrio no existe simetría temporal. La idea de Schwinger, desarrollada después por Keldysh, fue hacer evolucionar el operador hasta $t = -\infty$, de tal modo que podamos escribir:

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \phi_H^0 | \hat{S}(-\infty, t) \hat{O}_I(t) \hat{S}(t, -\infty) | \phi_H^0 \rangle \quad (\text{B.8})$$

Utilizando la propiedad cíclica del operador evolución

$$\hat{S}(-\infty, t) = \hat{S}(-\infty, +\infty) \hat{S}(+\infty, t) \quad (\text{B.9})$$

la expresión para el valor medio de \hat{O} nos queda:

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \langle \phi_H^0 | \hat{S}(-\infty, +\infty) \hat{S}(+\infty, t) \hat{O}_I(t) \hat{S}(t, -\infty) | \phi_H^0 \rangle = \\ &= \langle \phi_H^0 | \hat{S}(-\infty, +\infty) T[\hat{O}_I(t) S(+\infty, -\infty)] | \phi_H^0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

¹La idea de esta hipótesis es sustituir la perturbación \hat{V} por una nueva perturbación de la forma $\hat{V} e^{-\eta|t|}$, con $\eta \rightarrow 0$. De este modo, la perturbación se anula para $t = \pm\infty$ y podemos identificar, en el límite $t \rightarrow \pm\infty$, el estado fundamental del sistema total con el estado no perturbado: $|\phi_I(t = -\infty)\rangle = |\phi_H^0\rangle$ y $|\phi_I(t = +\infty)\rangle = e^{i\alpha} |\phi_H^0\rangle$.

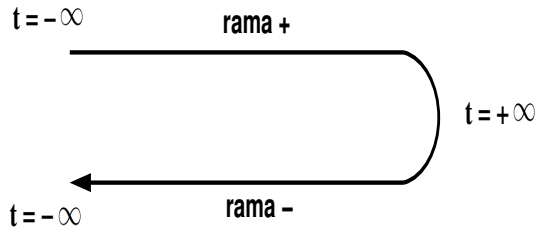


Figura B.1: Contorno temporal de Keldysh.

La figura B.1 nos muestra cómo debemos interpretar la expresión anterior. El contorno se recorre en el sentido que indica la figura, comenzando por $t = -\infty_+$ (rama positiva) y terminando en $t = -\infty_-$ (rama negativa), por lo que los tiempos de la rama positiva son anteriores a los de la rama negativa. Podemos definir un nuevo operador ordenación temporal T_c , que ordenará los tiempos a lo largo del contorno, y un operador evolución que especifique el sentido en el que se recorre el contorno:

$$\hat{S}_c(-\infty_-, -\infty_+) = \hat{S}(-\infty, +\infty) \hat{S}(+\infty, -\infty) . \quad (\text{B.11})$$

Utilizando estos nuevos operadores, la ecuación B.10 queda:

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \phi_H^0 | T_c[\hat{O}_I(t) S_c(-\infty_-, -\infty_+)] | \phi_H^0 \rangle \quad (\text{B.12})$$

que es la generalización de la expresión para el valor medio de un operador en teoría de perturbaciones en equilibrio.

De igual manera que se procede para sistemas en equilibrio, podemos desarrollar en serie de potencias el operador \hat{S}_c , con lo que el cálculo del valor medio de un operador cualquiera (por ejemplo, la función de Green del sistema) en el estado fundamental se reduce al cálculo de valores medios *en el estado no perturbado*. Si trabajamos en una base localizada, el operador \hat{O} se expresará como combinación de operadores de creación y destrucción \hat{c}_{ij}^+ y \hat{c}_{ij} , por lo que el valor medio que queremos calcular es en realidad el de muchos productos de operadores de creación y destrucción, lo que da lugar a que el número de términos que debemos calcular sea muy grande, y sea imposible en la práctica calcular este valor medio, a pesar de que la mayoría de las contribuciones suelen acabar anulándose. El teorema de Wick permite la factorización de estos promedios en productos de dos operadores (que representan procesos de un solo electrón), y seleccionar así las contribuciones finales distintas de cero:

$$\langle \phi_H^0 | T_c[\hat{c}_i(t) \hat{c}_j^+(t') \hat{c}_k(t_{n-1}) \hat{c}_l^+(t_n)] | \phi_H^0 \rangle =$$

$$= \sum_{perm} (-1)^{n^{o perm}} \langle \phi_H^0 | T_c[\hat{c}_i(t) \hat{c}_j^+(t')] | \phi_H^0 \rangle \dots \langle \phi_H^0 | T_c[\hat{c}_k(t_{n-1}) \hat{c}_l^+(t_n)] | \phi_H^0 \rangle \quad (\text{B.13})$$

La idea física del teorema es que, como en el estado fundamental del sistema no perturbado los electrones no están correlacionados, los únicos términos que sobreviven son aquellos en los que sólo intervienen procesos monoeléctricos.

Si en la teoría de perturbaciones en equilibrio estas factorizaciones eran directamente –salvo por un factor $\pm i$ – la función de Green causal, ahora tenemos que distinguir mediante índices temporales $+$ y $-$ sobre qué rama del contorno están evaluados los operadores. Esto nos lleva a la definición de cuatro funciones, llamadas de Green-Keldysh, que identifiquen cada una de las cuatro posibilidades.

B.3. Las funciones de Green-Keldysh

Las funciones de Green-Keldysh de no-equilibrio se introducen, como acabamos de ver, para distinguir de forma clara a qué rama del contorno de Keldysh pertenecen los tiempos en los que se evalúan los operadores. Así:

$$\begin{aligned} \hat{G}_{ij}^{++}(t, t') &= \hat{G}_{ij}(t_+, t_+) = -i \langle \phi_H | T_c[\hat{c}_i(t_+) \hat{c}_j^+(t'_+)] | \phi_H \rangle = -i \langle \phi_H | T[\hat{c}_i(t) \hat{c}_j^+(t')] | \phi_H \rangle \\ \hat{G}_{ij}^{--}(t, t') &= \hat{G}_{ij}(t_-, t_-) = -i \langle \phi_H | T_c[\hat{c}_i(t_-) \hat{c}_j^+(t'_-)] | \phi_H \rangle = -i \langle \phi_H | \bar{T}[\hat{c}_i(t) \hat{c}_j^+(t')] | \phi_H \rangle \\ \hat{G}_{ij}^{+-}(t, t') &= \hat{G}_{ij}(t_+, t_-) = -i \langle \phi_H | T_c[\hat{c}_i(t_+) \hat{c}_j^+(t'_-)] | \phi_H \rangle = +i \langle \phi_H | \hat{c}_j^+(t') \hat{c}_i(t) | \phi_H \rangle \\ \hat{G}_{ij}^{-+}(t, t') &= \hat{G}_{ij}(t_-, t_+) = -i \langle \phi_H | T_c[\hat{c}_i(t_-) \hat{c}_j^+(t'_+)] | \phi_H \rangle = -i \langle \phi_H | \hat{c}_i(t') \hat{c}_j^+(t) | \phi_H \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

donde \bar{T} es el operador de ordenación anti-cronológica.

La ecuación de Dyson para funciones de Green sigue siendo válida; sólo tenemos que definir las funciones y la autoenergías de forma matricial y distinguir entre las dos posibles ramas temporales del contorno Keldysh:

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} \hat{G}^{++} & \hat{G}^{+-} \\ \hat{G}^{-+} & \hat{G}^{--} \end{pmatrix} \quad (\text{B.15})$$

$$\hat{g} = \begin{pmatrix} \hat{g}^{++} & \hat{g}^{+-} \\ \hat{g}^{-+} & \hat{g}^{--} \end{pmatrix} \quad (\text{B.16})$$

$$\hat{\Sigma} = \begin{pmatrix} \hat{\Sigma}^{++} & \hat{\Sigma}^{+-} \\ \hat{\Sigma}^{-+} & \hat{\Sigma}^{--} \end{pmatrix} \quad (\text{B.17})$$

La ecuación de Dyson adoptará entonces la forma:

$$\hat{G} = \hat{g} + \hat{g} \hat{\Sigma} \hat{G} \quad (\text{B.18})$$

B.4. Relaciones útiles

A partir de la definición de las funciones de Green-Keldysh B.14 se puede comprobar que estas cuatro funciones no son linealmente independientes entre sí, sino que están relacionadas mediante la expresión:

$$\hat{G}^{++} + \hat{G}^{--} = \hat{G}^{+-} + \hat{G}^{-+} \quad . \quad (\text{B.19})$$

Sin embargo, podemos desacoplar las funciones mediante una transformación lineal, y relacionarlas con las funciones de Green avanzada y retardada para el caso de no equilibrio (que también verifican –por separado– la ecuación de Dyson):

$$\begin{aligned} \hat{G}^R &= \hat{G}^{--} - \hat{G}^{+-} = \hat{G}^{-+} \hat{G}^{++} \\ \hat{G}^A &= \hat{G}^{--} - \hat{G}^{-+} = \hat{G}^{+-} \hat{G}^{++} \\ \hat{G}^{+-} &= (\hat{\mathbb{I}} + \hat{G}^R \hat{\Sigma}^R) \hat{g}^{+-} (\hat{\mathbb{I}} + \hat{G}^A \hat{\Sigma}^A) + \hat{G}^R \Sigma^{+-} \hat{G}^A \\ \hat{G}^{-+} &= (\hat{\mathbb{I}} + \hat{G}^R \hat{\Sigma}^R) \hat{g}^{-+} (\hat{\mathbb{I}} + \hat{G}^A \hat{\Sigma}^A) + \hat{G}^R \Sigma^{-+} \hat{G}^A \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

Estas relaciones nos permitirán expresar la ecuación central de la corriente derivada por Caroli [125], y que, como veremos en el apéndice siguiente C, nos proporciona la corriente en función de \hat{G}^{+-} .

Análogamente se verifican las siguientes relaciones:

$$\hat{\Sigma}^{++} + \hat{\Sigma}^{--} = -(\hat{\Sigma}^{+-} + \hat{\Sigma}^{-+}) \quad . \quad (\text{B.21})$$

y

$$\begin{aligned} \hat{\Sigma}^R &= \hat{\Sigma}^{++} + \hat{\Sigma}^{+-} \\ \hat{\Sigma}^A &= \hat{\Sigma}^{++} + \hat{\Sigma}^{-+} \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

APÉNDICE C

La expresión para la corriente: Derivación y aproximaciones

En este apéndice vamos a tratar, de forma más detallada de lo que se ha hecho en la sección 1.2, algunos aspectos técnicos referidos al cálculo de la corriente en sistemas mesoscópicos. En particular, explicaremos de dónde procede la expresión 1.39, que hemos utilizado para el cálculo de la conductancia.

C.1. La corriente en la ecuación central

Ya hemos mencionado que una manera sencilla y elegante de tratar el problema de transporte entre dos sistemas 1 y 2 consiste en dividir el hamiltoniano total del sistema en tres partes:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{T}_{12} , \quad (\text{C.1})$$

donde el término \hat{T}_{12} es la perturbación entre ambos sistemas, que inicialmente se encuentran aislados. En el formalismo de segunda cuantización, que resulta muy adecuado para el tratamiento de sistemas de muchos cuerpos, esta perturbación puede expresarse de la forma:

$$\hat{T}_{12} = \sum_{i \in 1, j \in 2} t_{ij} (\hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{c}_{j\sigma} + \hat{c}_{j\sigma}^+ \hat{c}_{i\sigma}) . \quad (\text{C.2})$$

t_{ij} es el elemento de matriz entre el orbital i del sistema 1 y el orbital j del sistema 2 (lo que comúnmente conocemos como *hopping*). Los hamiltonianos de los sistemas 1 y 2 se definen de la forma:

$$\begin{aligned}\hat{H}_1 &= \sum_{i,j \in 1} (\epsilon_i \hat{n}_i + t_{ij} \hat{c}_i^+ \hat{c}_j) \\ \hat{H}_2 &= \sum_{i,j \in 2} (\epsilon_i \hat{n}_i + t_{ij} \hat{c}_i^+ \hat{c}_j)\end{aligned}\quad (\text{C.3})$$

donde hemos eliminado el índice σ , que da cuenta del espín, porque será incluido en la expresión final sin más que añadir un factor 2.

La corriente medida en función del tiempo, $I(t)$, que se define como la diferencia de flujos que circulan en sentidos opuestos entre los dos sistemas, se obtiene como el valor medio del operador corriente \hat{J} , calculado en la representación de Heisenberg

$$I(t) = \sum_{i \in 1, j \in 2} \langle \Phi_H | \hat{J}_{ij} | \Phi_H \rangle \quad (\text{C.4})$$

con

$$\hat{J}_{ij} = \frac{e}{\hbar} \lim_{\tau \rightarrow 0} (t_{ij} \hat{c}_i^+(t + \tau) \hat{c}_j(t) - t_{ji} \hat{c}_j^+(t + \tau) \hat{c}_i(t)) . \quad (\text{C.5})$$

Escribiendo la corriente en términos de las funciones de Green de no-equilibrio \hat{G}^{+-} , que hemos definido en la sección A obtenemos la siguiente expresión:

$$I(t) = \frac{e}{\hbar} \lim_{\tau \rightarrow 0} \text{Tr} [\hat{t}_{21} \hat{G}_{12}^{+-}(t + \tau, t) - \hat{G}_{21}^{+-} \hat{t}_{12}(t + \tau, t)] \quad (\text{C.6})$$

(la traza de la matriz producto proviene de la suma en orbitales). En el régimen estacionario, \hat{J}_{ij} es independiente del tiempo, por lo que, calculando la transformada de Fourier de la función \hat{G}^{+-} , podemos trabajar utilizando la energía como variable, en lugar del tiempo, y se llega así a la ecuación central de la corriente derivada inicialmente por Caroli [125]:

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \text{Tr} [\hat{t}_{21} \hat{G}_{12}^{+-}(E) - \hat{G}_{21}^{+-} \hat{t}_{12}(E)] \quad (\text{C.7})$$

En la sección que sigue a continuación veremos cómo escribir la corriente en función de las variables de equilibrio, utilizando las relaciones definidas en la sección B.4.

C.2. La fórmula de la corriente en función de las variables no perturbadas

La ecuación central C.7 para la corriente Keldysh [125], que hemos encontrado en el apartado C.1, relaciona la corriente que circula entre dos sistemas con la funciones de Green-Keldysh de no-equilibrio \hat{G}_{ij}^{+-} , $i, j = 1, 2$ del sistema total, que, en principio, nos son desconocidas. Por lo tanto, nos interesa poder escribir estas funciones en términos de las de los sistemas desacoplados 1 y 2.

Para ello haremos uso de nuevo de la ecuación de Dyson, en su forma $\hat{G} = \hat{g} + \hat{g} \hat{\Sigma} \hat{G}$ que nos aparecía en la sección B.3. En el apéndice anterior B vimos que

$$\hat{G}^{+-} = (\hat{\mathbb{I}} + \hat{G}^R \hat{\Sigma}^R) \hat{g}^{+-} (\hat{\mathbb{I}} + \hat{\Sigma}^A \hat{G}^A) + \hat{G}^R \hat{\Sigma}^{+-} \hat{G}^A, \quad (\text{C.8})$$

y sabemos que las funciones de Green avanzada y retardada de no equilibrio verifican la ecuación de Dyson:

$$\hat{G}^{R,A} = \hat{g}^{R,A} + \hat{g}^{R,A} \hat{\Sigma}^{R,A} \hat{G}^{R,A}. \quad (\text{C.9})$$

La ecuación C.8 puede simplificarse si tenemos en cuenta que, en nuestro caso,

$$\begin{aligned} \hat{\Sigma}^{+-} &= 0 \\ \hat{\Sigma}_{11}^{R,A} &= \hat{\Sigma}_{22}^{R,A} = 0 \\ \hat{g}_{12}^{+-} &= 0 \\ \hat{\Sigma}_{12}^{R,A} &= \hat{T}_{12} \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

por lo que al desarrollarla para el elemento 12 obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{G}_{12}^{+-} &= [(\hat{\mathbb{I}} + \hat{G}^R \hat{\Sigma}^R) \hat{g}^{+-} (\hat{\mathbb{I}} + \hat{\Sigma}^A \hat{G}^A)]_{12} = \\ &= \hat{g}_{11}^{+-} \hat{t}_{12} \hat{G}_{22}^A + \hat{G}_{11}^R \hat{t}_{12} \hat{g}_{22}^{+-} + \hat{G}_{11}^R \hat{t}_{12} \hat{g}_{22}^{+-} \hat{t}_{21} \hat{G}_{12}^A + \hat{G}_{12}^R \hat{t}_{21} \hat{g}_{11}^{+-} \hat{t}_{12} \hat{G}_{22}^A \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

y, análogamente para el elemento no diagonal 21

$$\hat{G}_{21}^{+-} = \hat{g}_{22}^{+-} \hat{t}_{21} \hat{G}_{11}^A + \hat{G}_{22}^R \hat{t}_{21} \hat{g}_{11}^{+-} + \hat{G}_{22}^R \hat{t}_{21} \hat{g}_{11}^{+-} \hat{t}_{12} \hat{G}_{21}^A + \hat{G}_{21}^R \hat{t}_{12} \hat{g}_{22}^{+-} \hat{t}_{21} \hat{G}_{11}^A \quad (\text{C.12})$$

Aún tenemos funciones de Green del sistema con la perturbación. Por lo tanto, utilizaremos una vez más la ecuación de Dyson para escribirla en términos de las

funciones de Green del sistema sin perturbar. En efecto, sabemos que se verifica

$$\begin{aligned}\hat{G}_{ii}^{R,A} &= \hat{g}_{ii}^{R,A} + \hat{g}_{ii}^{R,A} \hat{t}_{ij} \hat{G}_{ji}^{R,A} \\ \hat{G}_{ji}^{R,A} &= \hat{g}_{jj}^{R,A} \hat{t}_{ji} \hat{G}_{ii}^{R,A}\end{aligned}\quad (\text{C.13})$$

donde $i, j = 1, 2$, y $i \neq j$, de modo que, si introducimos la expresión para $\hat{G}_{ji}^{R,A}$ en la que tenemos para $\hat{G}_{ii}^{R,A}$ encontramos

$$\hat{G}_{ii}^{R,A} = (\hat{\mathbb{I}} - \hat{g}_{ii}^{R,A} \hat{t}_{ij} \hat{g}_{jj}^{R,A} \hat{t}_{ji})^{-1} \hat{g}_{ii}^{R,A} \quad (\text{C.14})$$

con lo que ahora sí estamos trabajando exclusivamente con las funciones de Green de los sistemas antes de conectar la perturbación. Sólo nos queda, por último, calcular las funciones de no-equilibrio \hat{g}_{ii}^{+-} . Dado que en el formalismo de Keldysh el sistema no perturbado es, además, no interactuante, estas funciones verifican

$$\begin{aligned}\hat{g}_{ii}^{+-}(E) &= [\hat{g}_{ii}^A - \hat{g}_{ii}^R] f(E) \\ \hat{g}_{ii}^{-+}(E) &= -[\hat{g}_{ii}^A - \hat{g}_{ii}^R] [1 - f(E)]\end{aligned}\quad (\text{C.15})$$

Si definimos unas densidades de estado ρ_{11} y ρ_{22} y unas funciones de distribución de Fermi f_1 y f_2 para cada uno de los sistemas 1 y 2 antes de la perturbación, que incluyan el desplazamiento en energías entre los niveles de uno y otro sistema causado por el potencial externo V , las funciones de no-equilibrio quedarán expresadas en términos de las variables de cada sistema aislado de la forma:

$$\begin{aligned}\hat{g}_{11}^{+-}(E) &= 2\pi i \hat{\rho}_1 f_1(E) \\ \hat{g}_{11}^{-+}(E) &= -2\pi i \hat{\rho}_1 [1 - f_1(E)] \\ \hat{g}_{22}^{+-}(E) &= 2\pi i \hat{\rho}_2 f_2(E) \\ \hat{g}_{22}^{-+}(E) &= -2\pi i \hat{\rho}_2 [1 - f_2(E)]\end{aligned}\quad (\text{C.16})$$

Si sustituimos ahora las ecuaciones C.14 y C.16 en C.11, y ésta última a su vez en la ecuación central de la corriente C.7, y si hacemos uso de la propiedad cíclica de la traza, llegamos a una expresión final para la corriente como función de magnitudes de los sistemas *antes* de la perturbación (además, por supuesto, del *hopping* entre ellos) [28, 29]:

$$\begin{aligned}I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \text{Tr}[\hat{\rho}_{22}(E) \hat{D}_{22}^R(E) \hat{t}_{21} \hat{\rho}_{11}(E) \hat{D}_{11}^A(E) \hat{t}_{12}] \times \\ \times (f_1(E) - f_2(E))\end{aligned}\quad (\text{C.17})$$

Las funciones \hat{D}_{22}^R y \hat{D}_{11}^A se definen como

$$\begin{aligned}\hat{D}_{11}^A(E) &= [I - \hat{t}_{12} \hat{G}_{22}^{(0)A}(E) \hat{t}_{21} \hat{G}_{11}^{(0)A}(E)]^{-1} \\ \hat{D}_{22}^R(E) &= [I - \hat{t}_{21} \hat{G}_{11}^{(0)R}(E) \hat{t}_{12} \hat{G}_{22}^{(0)R}(E)]^{-1}\end{aligned}\quad (\text{C.18})$$

y son, como ya explicamos en el capítulo 1 de fundamentos teóricos, los responsables del multiple *scattering* que satura la corriente a cortas distancias. Podemos incluir estos efectos dentro de la perturbación definiendo un *hopping efectivo* como $\hat{t}_{12}^{eff,R} = \hat{D}_{11}^R \hat{t}_{12}$. Las variables referidas a cada uno de los sistemas están evaluadas en energías diferentes, ya que la ecuación que hemos escrito corresponde a un caso general en el que el voltaje es distinto de cero; la manera más sencilla de trabajar en este caso es incluir la diferencia de potencial entre ambos sistemas, de modo que el efecto del potencial externo V es simplemente desplazar los niveles de energía de un sistema respecto del otro.

C.3. Aproximaciones a la expresión de la corriente en ciertos límites

La expresión para la corriente que acabamos de obtener puede simplificarse notablemente en los límites de temperatura y voltaje bajos, en los que es posible recurrir a algunas aproximaciones.

C.3.1. El límite de temperatura cero

La expresión C.17 para la corriente que hemos obtenido en la sección anterior presenta una dependencia de la temperatura a través de las distribuciones de Fermi-Dirac de cada uno de los subsistemas iniciales. En el caso particular en el que estemos interesados únicamente en el estudio del transporte a temperatura cero, estas funciones de distribución se aproximan por funciones escalón, de modo que el rango de la integral se reduce a una ventana definida por el intervalo $(0, eV)$, donde eV es el desplazamiento en energías entre los niveles de los dos subsistemas provocado por el potencial externo V . De este modo la expresión para la corriente se simplifica y adopta la forma

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} dE \text{Tr}[\hat{\rho}_{22}(E) \hat{D}_{22}^R(E) \hat{t}_{21} \hat{\rho}_{11}(E - eV) \hat{D}_{11}^A(E - eV) \hat{t}_{12}] . \quad (\text{C.19})$$

C.3.2. La aproximación para bajos voltajes

En el límite de V pequeño, podemos aproximar la expresión para la corriente C.19 por una ecuación aún más simplificada:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} (eV) \text{Tr}[\hat{\rho}_{22}(0) \hat{D}_{22}^R(0) \hat{t}_{21} \hat{\rho}_{11}(-eV) \hat{D}_{11}^A(-eV) \hat{t}_{12}] , \quad (\text{C.20})$$

en donde simplemente hemos supuesto constantes las densidades de estado en la ventana de integración, con lo que basta con evaluarlas para la energía de referencia $E = 0$. Así, al definir la conductancia como $g = \frac{dI_{1 \rightarrow 2}}{dV}$, obtendremos la expresión 1.43 del capítulo de fundamentos teóricos que hemos utilizado para el estudio de las propiedades de transporte de los nanotubos:

$$g(E = 0) = \frac{dI_{1 \rightarrow 2}}{dV} = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \text{Tr}[\hat{\rho}_{11} \hat{t}_{12}^{eff,A} \hat{\rho}_{22} \hat{t}_{21}^{eff,R}]_{E=0, V=0} . \quad (\text{C.21})$$

Bibliografía

- [1] *Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems*, O. Sankey y D. Niklewski, Physical Review **B 40**, 3979 (1989).
- [2] *Electronic structure approach for complex silicas*, A. Demkov, J. Ortega, O. Sankey y M. Grumbach, Physical Review **B 52**, 1618 (1995).
- [3] *Inhomogeneous Electron Gas*, P. Hohenberg y W. Kohn, Physical Review **136**, B864 (1964).
- [4] *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, W. Kohn y L. Sham, Physical Review **140**, A1133 (1965).
- [5] *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, J. Perdew y A. Zunger, Physical Review **B 23**, 5048 (1981).
- [6] *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, D. Ceperley y G. Alder, Physical Review Letters **45**, 566 (1980).
- [7] *Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential*, J. Phillips, Physical Review **112**, 685 (1958).
- [8] *The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application*, M. L. Cohen y V. Heine, Solid State Physics **24**, 37 (1970).
- [9] M. Ying y M. Cohen, Physical Review **B 25**, 7403 (1982).
- [10] *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias y J. Joannopoulos, Review of Modern Physics **64**, 1045 (1992).

- [11] *Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments*, J. Harris, Physical Review **B 31**, 1770 (1985).
- [12] W. Foulkes y R. Haydock, Physical Review **B 39**, 12520 (1989).
- [13] A. Sutton, M. Finnis, D. Pettifor y Y. Ohta, Journal of Physics C: Solid State Physics **21**, 35 (1988).
- [14] D. Drabold et al, (unpublished) .
- [15] *First-principles methods for tight-binding molecular dynamics*, J. Ortega, Computational Materials Science **12**, 192 (1998).
- [16] *Introduction to Mesoscopic Physics* (Oxford University Press, 1997), Y. Imry.
- [17] *Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices*, R. Landauer, Philosophical Magazine **21**, 863 (1970).
- [18] *Random Two-Component One-Dimensional Ising Model for Heteropolymer Melting*, M. Azbel, Physical Review Letters **31**, 589 (1973).
- [19] *New method for a scaling theory of localization*, P. Anderson, D. Thouless, E. Abrahams y D. Fisher, Physical Review **B 22**, 3519 (1980).
- [20] *Transmission resonances and the localization length in one-dimensional disordered systems*, M. Azbel y P. Soven, Physical Review **B 27**, 831 (1983).
- [21] *Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction*, R. Landauer, IBM Journal of Research and Development **1**, 223 (1957).
- [22] *Tunnelling from a Many-Particle Point of View*, J. Bardeen, Physical Review Letters **6**, 57 (1961).
- [23] *Can a length of perfect conductor have a resistance?*, R. Landauer, Physics Letters **A 85**, 91 (1981).
- [24] *Generalized many-channel conductance formula with application to small rings*, M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer y S. Pinhas, Physical Review **B 31**, 6207 (1985).
- [25] *Transmission properties of molecular switches in semiconducting polymers*, R. English y S. Davison, Physical Review **B 49**, 8718 (1994).

- [26] *Applied-field effects on molecular switches*, R. English, S. Davison, Z. Misokovic y F. Goodman, *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, 4423 (1998).
- [27] *Propagator theory of quantum-wire transmission*, F. García-Vidal, F. Flores y S. Davison, *Progress in Surface Science* **74**, 177 (2003).
- [28] *Tight-binding theory of tunneling current with chemisorbed species*, A. Martín-Rodero, F. Flores y N. H. March, *Physical Review* **B 38**, 10047 (1988).
- [29] *Theory of the scanning tunneling microscope: Xe on Ni and Al*, N. Mingo, L. Jurczyszyn, F. García-Vidal, R. Sáiz-Pardo, P. de Andrés, F. Flores, S. Wu y W. More, *Physical Review* **B 54**, 2225 (1996).
- [30] *First-principles study of electron transport through monoatomic Al and Na wires*, N. Kobayashi, M. Brandbyge y M. Tsukada, *Physical Review* **B 62**, 8430 (2000).
- [31] *First-principles simulations of the stretching and final breaking of Al nanowires: Mechanical properties and electrical conductance*, P. Jelínek, R. Pérez, J. Ortega y F. Flores, *Physical Review* **B 68**, 085403 (2003).
- [32] *Effective two-dimensional Hamiltonian at surfaces*, F. Guinea, C. Tejedor, F. Flores y E. Louis, *Physical Review* **B 28**, 4397 (1983).
- [33] *Ueber die Stromleitung durch Schwefelmetalle*, K. Braun, *Annalen der Physik und Chemie* **153**, 556 (1874).
- [34] *Zum Mechanismus der Richtwirkung von Kupfergleichrichtern*, W. Schottky y W. Deutschmann, *Physikalische Zeitschrift* **30**, 839 (1929).
- [35] *Halbleitertheorie der Sperrschicht*, W. Schottky, *Naturwissenschaften* **26** (52), 843 (1938).
- [36] *Note on the contact between a metal and an insulator or semi-conductor*, N. Mott, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **34**, 568 (1938).
- [37] *Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact*, J. Bardeen, *Physical Review* **71** (10), 717 (1947).
- [38] *Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen*, I. Y. Tamm, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunionen* **1**, 733 (1932).

- [39] *Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen*, I. Y. Tamm, Zeitschrift für Physik **76**, 849 (1932).
- [40] *On the surface states associated with a periodic potential*, W. Shockley, Physical Review **56**, 317323 (1932).
- [41] *Theory of Surface States*, V. Heine, Physical Review **138 (6A)**, 1689 (1965).
- [42] C. Tejedor, F. Flores y E. Louis, Journal of Physics C: Solid State Physics **10**, 2163 (1977).
- [43] *Energy barriers and interface states at heterojunctions*, F. Flores y C. Tejedor, Journal of Physics C: Solid State Physics **12**, 731 (1978).
- [44] *Density of States and Barrier Height of Metal-Si Contacts*, F. Yndurain, Journal of Physics C: Solid State Physics **4 (17)**, 2849 (1971).
- [45] *Electronic-Structure of a Metal-Semiconductor Interface*, S. G. Louie y M. L. Cohen, Physical Review B **13 (6)**, 2461 (1976).
- [46] *Ionicity and Theory of Schottky Barriers*, S. G. Louie, J. R. Chelikowsky y M. L. Cohen, Physical Review B **15 (4)**, 2154 (1977).
- [47] *Structural and Electronic-Properties of the Al-GaAs(110) Interface*, S. B. Zhang, M. L. Cohen, y S. G. Louie, Physical Review **B 34**, 768 (1986).
- [48] *New and Unified Model for Schottky-Barrier and III-V Insulator Interface States Formation*, W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su y I. Lindau, Journal of Vacuum Science and Technology **16 (5)**, 1422 (1979).
- [49] *Schottky-Barrier Heights and the Continuum of Gap States*, J. Tersoff, Physical Review Letters **52 (6)**, 465 (1984).
- [50] *Green's Functions in Quantum Physics* (Springer-Verlag, 1983), E. Economou.
- [51] *Schottky-Barrier Formation at Single-Crystal Metal-Semiconductor Interfaces*, R. Tung, Physical Review Letters **52**, 461 (1984).
- [52] *Semiconductor Interface Formation-Theoretical Aspects*, F. Flores y J. Ortega, Applied Surface Science **56-58**, 301 (1992).
- [53] *Thick sodium overlayers on GaAs(110)*, M. Heinemann y M. Scheffler, Physical Review B **49**, 5516 (1994).

- [54] *Electronic properties of Na overlayers on the GaAs(110) surface*, C. Fong y L. Yang, Physical Review B **40**, 6120 (1989).
- [55] *Correlation study of sodium-atom chemisorption on the GaAs(110) surface*, K. M. Song, D. C. Khan y A. K. Ray, Physical Review **B 49**, 1818 (1994).
- [56] *Semiconductor Interface Formation - the Role of the Induced Density of Interface States*, F. Flores, A. Muñoz y J. Durán, Applied Surface Science **41-42**, 144 (1989).
- [57] *The effect of a metal intralayer on the heterojunction band offset: Extrinsic and intrinsic charge neutrality levels*, R. Pérez, A. Muñoz y F. Flores, Surface Science **226**, 371 (1990).
- [58] *Alkali-atom adsorption on semiconductor surfaces: Metallization and Schottky-barrier formation*, F. Flores, Surface Review and Letters **2**, 513 (1995).
- [59] *Recent advances in Schottky barrier concepts*, R. T. Tung, Materials Science and Engineering, R-Reports **35 (1-3)**, 1 (2001).
- [60] *Tuning Schottky Barriers by atomic layer control at metal - semiconductor interfaces*, F. Flores y R. Miranda, Materials Science and Engineering, R-Reports **6**, 540 (1994).
- [61] *Systematic theoretical studies of the Schottky barrier control by passivating atomic intralayers*, R. Saiz-Pardo, R. Pérez, F. García-Vidal, R. Whittle y F. Flores, Surface Science **426**, 26 (1999).
- [62] *Schottky-barrier formation for non-ideal interfaces: As-rich GaAs(110) metal junctions*, R. Saiz-Pardo, R. Rincón, R. Pérez y F. Flores, Surface Science **307-309**, 309 (1984).
- [63] *Schottky barrier formation for passivated semiconductor surfaces*, R. Saiz-Pardo, R. Rincón y F. Flores, Applied Surface Science **92**, 362 (1996).
- [64] *LCAO calculations of sulphur interlayers on Ge(001) and Si(001)—K interfaces*, R. Whittle, R. Saiz-Pardo, F. García-Vidal y F. Flores, Applied Surface Science **123-124**, 560 (1998).
- [65] *Quasi-one-dimensional structures and metallization for the deposition of K on GaAs(100) As-rich surfaces*, R. Rincón, J. Ortega, R. Pérez, F. Flores, A. L. Yeyati y A. Martín-Rodero, Physical Review B **52**, 16345 (1995).

- [66] *Enhanced electronic properties of GaAs surfaces chemically passivated by selenium reactions*, C. Sandroff, M. Hegde, L. Farrow, R. Bhat, J. P. Harbison y C. Chang, *Journal of Applied Physics* **67**, 586 (1990).
- [67] *Improvement of catastrophic optical damage level of AlGaInP visible laser diodes by sulfur treatment*, S. Kamiyama, Y. Mori, Y. Takahashi y K. Ohnaka, *Applied Physics Letters* **58**, 2595 (1987).
- [68] *Electrochemical sulfur passivation of visible (670 nm) AlGaInP lasers*, A. Howard, C. Ashby, J. Lott, R. Schneider y R. Corless, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **12**, 1063 (1996).
- [69] *Sulfur passivation of InGaAs/AlGaAs SQW laser (977 nm) facets in alcohol-based solutions*, Y. S. V. N. Bessolov, M. V. Lebedev y B. Tsarenkov, *Materials Science and Engineering B* **44**, 380 (1997).
- [70] *Surface properties of chalcogen passivated GaAs(100)*, T. Kampen, D. Zahn, W. Braun, C. González, I. Benito, J. Ortega, L. Jurczyszyn, J. Blanco, R. Pérez y F. Flores, *Applied Surface Science* **212-213**, 550 (2003).
- [71] *Chalcogen passivation of GaAs(100) surfaces: theoretical study*, B. Szucs, Z. Hajnal, T. Frauerheim, C. González, J. Ortega, R. Pérez y F. Flores, *Applied Surface Science* **212-213**, 861 (2003).
- [72] *Selenium passivation of GaAs(100): A combined experimental and theoretical study*, C. González, I. Benito, J. Ortega, L. Jurczyszyn, J. Blanco, R. Pérez, F. Flores, T. Kampen, D. Zahn y W. Braun, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, 2187 (2004).
- [73] *Modelos DFT y STM de primeros principios para el estudio de superficies semiconductoras con adsorbatos: pasivación, nanohilos y transiciones de fase*, C. González, Tesis doctoral, 2006.
- [74] *Schottky contacts on passivated GaAs(100) surfaces: barrier height and reactivity*, T. Kampen, A. Schüller, D. Zahn, B. Biel, J. Ortega, R. Pérez y F. Flores, *Applied Surface Science* **234**, 341 (2004).
- [75] *Molecular Junctions by Joining Single-Walled Carbon Nanotubes*, M. Terrones, F. Banhart, N. Grobert, J.-C. Charlier, H. Terrones y P. M. Ajayan, *Physical Review Letters* **89**, 075505 (2002).
- [76] *Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging*, A. Kis, G. Csányi, J.-P. Salvetat, T.-N. Lee, E. Couteau, A. J. Kulik, W. Benoit, J. Brugger y L. Forró, *Nature Materials* **3**, 153 (2004).

- [77] *Ballistic carbon nanotube field-effect transistors*, A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom y H. Dai, *Nature* **424**, 654 (2003).
- [78] *Electron-Phonon Scattering in Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes*, J.-Y. Park, S. Rosenblatt, Y. Yaish, V. Sazonova, H. Ustunel, S. Braig, T. A. Arias, P. W. Brouwer y P. L. McEuen, *Nano Letters* **4**, 517 (2004).
- [79] *Aharonov-Bohm oscillations in carbon nanotubes*, A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, L. Forró, T. Nussbaumer y C. Schönenberger, *Nature* **397**, 673 (1999).
- [80] *Mesoscopic Transport in Chemically Doped Carbon Nanotubes*, S. Latil, S. Roche, D. Mayou, y J.-C. Charlier, *Physical Review Letters* **92**, 256805 (2004).
- [81] *Defects, Quasibound States, and Quantum Conductance in Metallic Carbon Nanotubes*, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie y M. L. Cohen, *Physical Review Letters* **84**, 2917 (2000).
- [82] *Theoretical STM signatures and transport properties of native defects in carbon nanotubes*, D. Orlikowski, M. B. Nardelli, J. Bernholc y C. Roland, *Physical Review* **B 61**, 14194 (2000).
- [83] *In Situ Band Gap Engineering of Carbon Nanotubes*, V. H. Crespi, M. L. Cohen y A. Rubio, *Physical Review Letters* **79**, 2093 (1997).
- [84] *Irradiation effects in carbon nanostructures*, F. Banhart, *Reports on Progress in Physics* **62**, 1181 (1999).
- [85] *Quantum Interference and Ballistic Transmission in Nanotube Electron Waveguides*, J. Kong, E. Yenilmez, T. W. Tombler, W. Kim, H. Dai, R. B. Laughlin, L. Liu, C. S. Jayanthi y S. Y. Wu, *Physical Review Letters* **87**, 106801 (2001).
- [86] *Tuning the conductance of single-walled carbon nanotubes by ion irradiation in the Anderson localization regime*, C. Gómez-Navarro, P. D. Pablo, J. Gómez-Herrero, B. Biel, F. García-Vidal, A. Rubio y F. Flores, *Nature Materials* **4**, 534 (2005).
- [87] *Production of defects in supported carbon nanotubes under ion irradiation*, A. Krashennnikov, K. Nordlund y J. Keinonen, *Physical Review* **B 65**, 165423 (2002).
- [88] *Formation of ion-irradiation-induced atomic-scale defects on walls of carbon nanotubes*, A. Krashennnikov, K. Nordlund, M. Sirvio, E. Salonen y J. Keinonen, *Physical Review* **B 63**, 245405 (2001).

- [89] *Nonlinear resistance versus length in single-walled carbon nanotubes*, P. J. de Pablo, C. Gómez-Navarro, J. Colchero, P. A. Serena, J. Gómez-Herrero y A. M. Baró, *Physical Review Letters* **88**, 36804 (2002).
- [90] *Mecanisme de croissance en phase vapeur de fibres de carbone*, M. Endo, Tesis doctoral, Université d'Orléans, Orléans, Francia, 1975.
- [91] M. Endo, Tesis doctoral, Nagoya University, Nagoya, Japan, 1978.
- [92] *Helical microtubules of graphitic carbon*, S. Iijima, *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
- [93] *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998), R. Saito, G. Dresselhaus y M. Dresselhaus.
- [94] *Polymerized C_{60} studied by first-principles molecular dynamics*, G. B. Adams, J. B. Page, O. F. Sankey y M. O'Keeffe, *Physical Review* **B 50**, 17471 (1994).
- [95] *Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes*, P. Delaney, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie y M. L. Cohen, *Physical Review* **B 60**, 7899 (1999).
- [96] *Quantum conductance of carbon nanotubes with defects*, L. Chico, L. X. Benedict, S. G. Louie y M. L. Cohen, *Physical Review* **B 54**, 2600 (1996).
- [97] *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*, P. Anderson, *Physical Review* **109**, 1492 (1958).
- [98] *Disordered electronic systems*, P. A. Lee y T. V. Ramakrishnan, *Review of Modern Physics* **57**, 287 (1985).
- [99] *Magnetic flux effects in disordered conductors*, A. Aronov y Y. Sharvin, *Review of Modern Physics* **59**, 755 (1987).
- [100] *The theory of impurity conduction*, N. Mott y W. D. Twose, *Advances in Physics* **38**, 107 (1961).
- [101] *The Nature of the Electronic States in Disordered One-Dimensional Systems*, R. Borland, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **274**, 529 (1963).
- [102] *Heat Flow in Regular and Disordered Harmonic Chains*, A. Casher y J. Lebowitz, *Journal of Mathematical Physics* **12**, 2471 (1971).

- [103] *Conductivity and localization of electron states in one dimensional disordered systems: Further numerical results*, G. Czycholl, B. Kramer y A. MacKinnon, Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter **43**, 5 (1981).
- [104] *A relation between the density of states and range of localization for one dimensional random systems*, D. Thouless, Journal of Physics C: Solid State Physics **5**, 77 (1972).
- [105] *Resistance fluctuations in disordered one-dimensional conductors*, E. Abrahams y M. Stephen, Journal of Physics C: Solid State Physics **13**, L377 (1980).
- [106] *Numerical studies of inverse localisation length in one dimension*, B. Anderek y E. Abrahams, Journal of Physics C: Solid State Physics **13**, L383 (1980).
- [107] *The statistics of one-dimensional resistances*, P. Kirkman y J. Pendry, Journal of Physics C: Solid State Physics **17**, 4327 (1984).
- [108] *Maximum Metallic Resistance in Thin Wires*, D. Thouless, Physical Review Letters **39**, 1167 (1977).
- [109] *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, 1995), S. Datta.
- [110] *Symmetry and Transport of Waves in 1D Disordered Systems*, J. Pendry, Advances in Physics **43** (4), 461 (1994).
- [111] *Carbon Nanotube Quantum Resistors*, S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang y W. A. de Heer, Science **280**, 1744 (1998).
- [112] *Nonlinear transport and localization in single-walled carbon nanotubes*, M. Fuhrer, W. Holmes, P. Richards, P. Delaney, S. Louie y A. Zettl, Synthetic Metals **103**, 2529 (1999).
- [113] *Intertube Coupling in Ropes of Single-Wall Carbon Nanotubes*, H. Stahl, J. Appenzeller, R. Martel, P. Avouris y B. Lengeler, Physical Review Letters **85**, 5186 (2000).
- [114] *Localization and Nonlinear Resistance in Telescopically Extended Nanotubes*, J. Cumings y A. Zettl, Physical Review Letters **93**, 086801 (2004).
- [115] *Carbon nanotubes as long ballistic conductors*, C. White y T. Todorov, Nature **393**, 240 (1998).

- [116] *Localization in carbon nanotubes within a tight-binding model*, T. Kostyrko, M. Bartkowiak y G. D. Mahan, *Physical Review* **B 60**, 10735 (1999).
- [117] *Non linear resistance dependence on length in single-walled carbon nanotubes*, A. Andriotis, M. Menon y L. Chernozatonskii, *Nano Letters* **3(2)**, 131 (2003).
- [118] *Carbon nanotube electronics*, P. Avouris, *Chemical Physics* **281 (2-3)**, 429 (2002).
- [119] *Electron transport in single-walled carbon nanotubes*, P. McEuen y J. Park, *MRS Bulletin* **29**, 272 (2004).
- [120] *Fractional Quantum Conductance in Carbon Nanotubes*, S. Sanvito, Y.-K. Kwon, D. Tománek y C. J. Lambert, *Physical Review Letters* **84**, 1974 (2000).
- [121] A. Krashenninnikov, comunicación privada .
- [122] L. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1018 (1965).
- [123] L. Keldysh, Z.H. Eskip, *Teor. Phys.* **47**, 1515 (1964?o1977?).
- [124] *Brownian Motion of a Quantum Oscillator*, J. Schwinger, *Journal of Mathematical Physics* **2**, 407 (1961).
- [125] *Direct calculation of the tunneling current*, C. Caroli, R. Combescot, P. Nozières y D. Saint-James, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **4**, 916 (1971).

Publicaciones

Trabajos publicados durante la realización de esta tesis

- *Metallization and Schottky-barrier formation for Se-passivated GaAs(100) interfaces*
Blanca Biel, Isabel Benito, César González, José Manuel Blanco, José Ortega, Rubén Pérez y Fernando Flores
Applied Surface Science **190** 475 (2002)
- *Schottky contacts on passivated GaAs(100) surfaces: barrier height and reactivity*
T. Kampen, A. Schüller, D.R.T. Zahn, Blanca Biel, José Ortega, Rubén Pérez y Fernando Flores
Applied Surface Science **234** 341 (2004)
- *Tuning the conductance of single-walled carbon nanotubes by ion irradiation in the Anderson localization regime*
C. Gómez-Navarro, P.J. de Pablo, J. Gómez-Herrero, B. Biel, F.J. García-Vidal, A. Rubio y F. Flores
Nature Materials **4** 534 (2005)
- *Anderson Localization in Carbon Nanotubes: Defect Density and Temperature Effects*
Blanca Biel, F.J. García-Vidal, Ángel Rubio y Fernando Flores
Physical Review Letters **95** 266801 (2005)